

INAUGURAL - DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlich-Mathematischen
Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität
Heidelberg

vorgelegt von
Dipl.-Phys. Karl Wunderle
aus Feuchtwangen

Tag der mündlichen Prüfung: 20.01.2010

Neuartige Konzepte zur schnellen, räumlich aufgelösten Untersuchung der H₂O-Grenzschichtdynamik einzelner Pflanzenblätter und ihrer Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit auf Basis hochempfindlicher 2.7µm-Laserhygrometer

Gutachter: Prof. Dr. Volker Ebert
Prof. Dr. Bernd Jähne

„Ich habe fertig!“

Giovanni Trapattoni

Kurzzusammenfassung

Die Phytosphäre stellt mit einem globalen Anteil von 60%, die wichtigste Quelle atmosphärischen Wasserdampfs dar. Dennoch sind die Kopplungsprozesse zwischen Troposphäre und Phytosphäre auf allen Skalen bis zum einzelnen Blatt nur unzureichend untersucht und verstanden. Ziel der Arbeit war primär, die Entwicklung und Anwendung neuer, *ortsauflösender*, optischer Laserhygrometer, um zerstörungsfrei, d.h. ohne Gasprobenahme, direkt über dem Blatt - mit hoher Zeit- und Ortsauflösung - die Struktur und Dynamik der am Blatt anliegenden H₂O-Grenzschicht quantitativ zu untersuchen und ihre Abhängigkeit von Windgeschwindigkeit und lichtinduzierter Photosyntheseaktivität des Blattes zu studieren. Neben Telekomlasern bei 1.37µm wurden dafür neue Laserdioden auf der 2.7µm H₂O-Grundswingungsbande verwendet und eingehend hinsichtlich ihrer statischen und dynamischen Spektraleigenschaften charakterisiert. Eine neue softwarebasierte Routine gestattet die anwendungsspezifische Linienauswahl und somit die Leistungsoptimierung der Spektrometer. Zwei Konzepte zur räumlich aufgelösten H₂O - Erfassung (mit DC-Verschiebemotoren bzw. Galvanometerscannern) wurden realisiert und eingehend getestet. Für windgeschwindigkeitsabhängige Untersuchungen der H₂O-Grenzschicht unter definierten Randbedingungen wurde erstmals ein geschlossener Miniatur-Windkanal für Blätter (Außenmaß 114 x 58 cm, Querschnitt 4 x 5.4 cm) mit homogenen, laminaren Strömungsbedingungen und Geschwindigkeiten von 0.1–6m/s entwickelt, und in Kombination mit dem Scannerhygrometer erfolgreich zur ersten, räumlich aufgelösten Untersuchung der H₂O-Grenzschichtdynamik von Blättern (Gattung *Epipremnum Pinnatum*) eingesetzt. Die Laserhygrometer ermöglichten dabei bei Absorptionsstrecken von nur 4.4 cm H₂O-Konzentrationen mit einer Absolutgenauigkeit von 3% und bis zu einer Nachweisgrenze von 4.6 ppm (=204ppb·m) zu bestimmen. Verbesserte Auswerteverfahren erreichten eine Zeitauflösung von bis zu 3ms je Ortspunkt. In Verbindung mit dem Scannerhygrometer ermöglichte dies erstmals, räumlich aufgelöste 2D-Konzentrationsfelder am Einzelblatt (Abstandsbereich bis 16mm vom Blatt) mit einer Ortsauflösung von 0.18mm zu vermessen. Die Erfassung eines Feldes mit 87 Ortspunkten dauerte dabei nur 18s. Hiermit gelang es windgeschwindigkeitsabhängige Grenzschichtdicken von 3.5-7.5mm zu erfassen und unter Anwendung des Fick'schen Gesetzes erstmals bei intakter Blattgrenzschicht physiologisch relevante H₂O-Flussraten von 0.17mmol·m⁻²·s⁻¹ durch die blattnahe Grenzschicht zu ermitteln. Der modulare Aufbau des neuartigen Systems erlaubt in Zukunft durch die schon vorbereitete Kombination mit Thermographie- und Chlorophyllfluoreszenzmessmethoden weitere, bisher nicht mögliche Einblicke in die Blatttranspiration, Grenzschichtdynamik, und deren Kopplung an den Photosyntheseapparat.

Abstract

With a contribution of over 60% to the total flux, the phytosphere represents the most prominent source of atmospheric water vapour. However, the coupling processes between troposphere and phytosphere are still insufficiently understood on all scales down to those of individual leaves. The primary aim of this work was the development and application of a new type of spatially resolving, optical laser hygrometer for contact-free, in-situ gas analysis in close vicinity of single plant leaves to enable a spatially and temporally highly resolved quantitative observation of the H₂O leaf boundary layer and its dependence on wind speed and light induced photosynthetic leaf activity.

Next to telecommunication lasers emitting at 1.39 μ m, new diode lasers emitting at 2.7 μ m have very recently become available. These were – in the course of this work - fully characterized for their static and dynamic properties, especially in regard to their suitability for probing the 2.7 μ m H₂O fundamental oscillation band. A new software-based routine allowed a custom-designed absorption line selection, thus permitting a spectroscopic spectrometer optimization. Two concepts for spatially resolved H₂O-detection (based on a DC motor traversing system and a galvanometer scanner) were realised and tested in detail. A closed-loop small-scale flume (overall size 114 x 58 cm, flow cross section 4 x 5.4 cm) with homogeneous, laminar currents and streaming velocities in the range of 0.1 - 6m/s was developed for the wind-speed-dependent analysis of plant leaf H₂O boundary layers under well defined constraints. In combination with the scanning hygrometer, the flume was successfully applied for the first spatially resolved analysis of H₂O-boundary layer dynamics on plant leaves (genus: *Epipremnum Pinnatum*). Working at an absorption length of only 4.4cm, the laser hygrometers were able to resolve water vapour concentrations down to a detection limit of 4.6ppm (=204ppb·m) within an absolute accuracy of 3%. By applying new, enhanced data evaluation procedures, a temporal resolution of 3ms per individual spatial point was achieved. In combination with the scanning hygrometer, this setup for the first time allowed high resolution (0.18mm pixel size) investigations of 2D-H₂O-concentration fields over single plant leaves (max. scanned gradient height of 16mm). Herewith, wind-speed-dependent boundary layer thicknesses within a range of 3.5-7.5mm were determined. By applying Fick's law on the measured boundary layer structure, physiologically relevant H₂O fluxes through the still undisturbed near-field leaf boundary layer of 0.17mmol·m⁻²·s⁻¹ could be extracted for the first time.

In the near future, the modular setup of the novel hygrometer will allow a combination of 2D-H₂O –TDLAS with thermographic and chlorophyll fluorescence methods, which are close to be applied. This will permit numerous new measurements to characterize the physiological status of the leaf and allow deeper, unprecedented insight into plant leaf transpiration, boundary layer dynamics and their coupling with photosynthesis.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	5
2.1. Pflanzenphysiologie.....	5
2.1.1. Photosynthese.....	5
2.1.2. Aufbau und Absorptionsspektrum des Chlorophylls	6
2.1.3. Transpiration	7
2.2. IR Absorptionsspektroskopie.....	9
2.2.1. Energieeigenwerte von Molekülen.....	9
2.2.2. Rotationsanregung des Moleküls	10
2.2.3. Vibrationsanregung des Moleküls.....	11
2.2.4. Temperaturabhängige Linienstärke $S(T)$	11
2.2.5. Spektrale Linienformen.....	14
2.3. Direkte Absorptionsspektroskopie.....	17
2.3.1. Lambert-Beer'sches Gesetz.....	17
2.3.2. Diodenlaser.....	19
2.3.3. Diodenlasertypen.....	21
2.3.4. Distributed-Feedback-Diodenlaser.....	21
2.4. Spektroskopie des H_2O -Moleküls.....	22
2.4.1. HITRAN-Datenbank	22
2.4.2. H_2O -Spektralbereiche.....	23
3. Softwarebasierte Absorptionslinienselektion.....	24
3.1. Auswahl optimaler Absorptionslinien für TDLAS-Messungen	24
3.1.1. Kombinierte Detektions- und Temperaturselektion	26
3.1.2. Querempfindlichkeit auf benachbarte H_2O -Absorptionslinien	30
3.2. Absorptionslinienselektion für räumlich aufgelöste H_2O -Messungen.....	34
3.2.1. Selektion nach Temperaturverhalten und Detektierbarkeit.....	34
3.2.2. Absorptionslinien minimaler Querbeeinflussung.....	37
3.2.3. Abschlussbewertung der Selektion	38
4. Charakterisierung des 2.7µm Lasers	40
4.1. Statisches Laserverhalten.....	40
4.1.1. Leistung – Strom – Charakteristika.....	40
4.1.2. Statisches Strom und Temperatur-Abstimmverhalten.....	43
4.1.3. Spektrale Charakterisierung	45
4.1.4. Räumliche Emissionsmodenstruktur	48
4.2. Charakterisierung des dynamischen Laserverhaltens	49
5. Punktmessungen mit 2.7µm TDLAS – Spektrometeraufbau	53
5.1. Ortsfester Freistrahlaufbau	53
5.2. Konzentrationsstabilität des ortsfesten 2.7µm-Spektrometers.....	54
5.3. Absolutvergleich von 1.4 µm und 2.7 µm-Spektrometern	57
6. Räumlich auflösendes 2.7µm-Spektrometer	61
6.1. Experimenteller Aufbau.....	61
6.2. Mechanische Stabilität des beweglichen Spektrometers	62
6.3. Vermessung räumlich heterogener H_2O -Phantome	64
6.3.1. Design des H_2O -Phantoms	64
6.3.2. Bestimmung der räumlichen Spektrometerauflösung	65
7. Detektion räumlich aufgelöster Grenzschichtdynamik.....	67
7.1. Konstruktion des Windkanals.....	68
7.1.1. Messkammer	69
7.1.2. Luftrückführung und Kältefalle.....	70
7.1.3. Strömungskomponenten.....	71
7.2. Strömungscharakterisierung des Windkanals.....	73
7.3. Optische Komponenten des räumlich auflösenden Systems	79
7.3.1. Galvanometerscanner	79
7.3.2. Experimenteller Aufbau der optischen Komponenten	80

7.4.	Software für hohe Datenaufnahmeraten an einem Standard-PC	83
7.4.1.	Einzelmodulation-getriggerte Datenaufnahme.....	84
7.4.2.	Konzentrationsmessung mittels getriggelter Wellenzüge	86
7.5.	Validierung der räumlichen und zeitlichen Auflösung des Systems	89
7.5.1.	Bestimmung der räumlichen Auflösung.....	90
7.5.2.	Bestimmung der maximalen Zeitauflösung.....	91
7.6.	Kombiniertes Setup Windkanal – Optisches Scannersystem	93
7.6.1.	Spektrometerstabilität unter homogenen Umgebungsbedingungen	95
7.6.2.	Vermessung räumlich homogener H ₂ O-Konzentrationsfelder	96
7.6.3.	Detektoreigenschaften bei variablen Lasereinfallsbedingungen	97
7.6.4.	Stabilitätstest mit optimalem 2.7µm-InAs-Detektor	101
7.6.5.	Stabilität eines vertikal scannenden 1.4µm-Systems	103
8.	H₂O-Grenzschichtdynamik an Pflanzenblättern	106
8.1.	Nernst'sche Grenzschichtausdehnung	106
8.2.	Vertikale H ₂ O-Grenzschicht unter statischen Umgebungsbedingungen	107
8.2.1.	Experimenteller Aufbau	108
8.2.2.	Experimenteller Ablauf.....	109
8.2.3.	Analyse der zeitlich veränderlichen H ₂ O-Vertikalprofile	110
8.3.	Windgeschwindigkeitsabhängige vertikale H ₂ O-Konzentrationen	114
8.3.1.	Experimenteller Ablauf	114
8.3.2.	Windgeschwindigkeitsabhängige H ₂ O-Profile mit 1.4µm Spektrometer..	116
8.3.3.	Windgeschwindigkeitseinfluss auf vertikale H ₂ O-Konzentrationen	117
8.3.4.	Fazit der H ₂ O-Grenzschichtdynamikmessungen.....	120
9.	Zusammenfassung	121
10.	Ausblick.....	125
11.	Bibliographie.....	128

1. Einleitung

Die Atmosphäre der Erde, ihre Zusammensetzung und die dort ablaufenden vielfältigen chemischen und physikalischen Prozesse erfuhren in den letzten Jahren ein stetig zunehmendes öffentliches und wissenschaftliches Interesse. Dies lässt sich in erster Linie auf einen wahrscheinlich anthropogen verursachten Klimawandel [1] und auf dessen Auswirkungen zurückführen. Da die aktuell beobachteten Klimaveränderungen in einer bisher unbekannten Dynamik auftreten und sich die Zusammensetzung der Atmosphäre seit Beginn der Industrialisierung messbar verändert hat [1], deuten die Messergebnisse auf anthropogene Ursachen hin. Mehrere global tätige Institutionen wie die UNEP und WMO weisen seit längerem auf die Tragweite dieses Problems hin. Darüber hinaus nahm die UNO den Klimawandel und seine möglichen geopolitischen und sozialen Auswirkungen in die Liste der größten zukünftigen Probleme der Menschheit auf [2].

Die Folgen dieses Wandels zeigen sich am deutlichsten in der atmosphärischen Verteilung anthropogen erzeugter Gase und der zeitlichen Dynamik der globalen Durchschnittstemperatur. Auch die klimatischen Auswirkungen, wie beispielsweise das gehäufte Auftreten unterschiedlicher Wetterextreme innerhalb der letzten 40 Jahre [3] und deren Intensität [4,5] zeigt, dass die Atmosphäre mit einer Zeitverzögerung weniger Jahre auf eine veränderte Gaszusammensetzung reagiert [6,7].

Zwar stellt die Atmosphäre nur einen Teil der Geosphäre dar, allerdings wäre ohne diese kein Leben auf der Erde möglich und erst ihre besondere Zusammensetzung aus verschiedenen Gasen ermöglicht höheres Leben, jenseits mikroskopischer Lebensformen [8]. Neben den Hauptkomponenten der Atmosphäre, N_2 (78 Vol.-%) und O_2 (21 Vol.-%) existieren eine Reihe weiterer gasförmiger Bestandteile. Viele davon gehören zu den infrarotaktiven Gasen und bestimmen maßgeblich den Strahlungshaushalt des Geosystems. Das wichtigste infrarotaktive Gas der Atmosphäre stellt hierbei Wasserdampf dar. Durch seine speziellen Absorptionscharakteristika für elektromagnetische Strahlung in einem sehr breiten Wellenlängenbereich [9] sorgt der atmosphärische Wasserdampf für eine Regulierung der Erdtemperatur durch Reduktion der thermischen Abstrahlung in den Weltraum [10]. Aber nicht nur Wasserdampf, auch kondensiertes troposphärisches Wasser in Form von Wolken reguliert durch direkte Rückreflektion einfallender Sonnenstrahlung in die Stratosphäre [11], den Weltraum [12] und Spiegelung von der Erdoberfläche emittierter Wärmestrahlung die mittlere Erdtemperatur. Dieser Effekt wird allgemein als der „natürliche Treibhauseffekt“ bezeichnet, wobei atmosphärisches Wasser mit 60% den Hauptanteil an diesem Prozess stellt [1]. Dieser sorgt für eine mittlere, globale Temperatur von aktuell $14.3^{\circ}C$.

Für eine detaillierte Analyse des natürlichen und anthropogenen Treibhauseffektes, der atmosphärischen chemischen und physikalischen Prozesse und der zeitlich variablen Zusammensetzung der Atmosphäre bedarf es einer Untersuchung der Austauschprozesse unterschiedlicher Komponenten des Geosystems. Die Atmosphäre steht dabei in ständigem Stoffaustausch mit der Pedosphäre, der Hydrosphäre und der Biosphäre [13-15]. Daher sind Atmosphärendynamikmodelle nötig, die eine Kopplung der Atmosphäre an die verschiedenen Teile der Geosphäre, insbesondere an die hochvariable Biosphäre berücksichtigen. Besonders der Phytosphäre, der Gesamtheit aller Pflanzen als ein Teil der Biosphäre, kommt in diesen Kopplungsprozessen eine hochkomplexe Rolle zu.

Bei der Betrachtung des atmosphärischen Wasserhaushaltes wurde die Kopplung mit der Phytosphäre, bedingt durch deren Komplexität und raum-zeitlichen Variabilität lange Zeit vernachlässigt [16-18], obgleich die Notwendigkeit einer Kopplung schon längere Zeit bekannt ist und mikrometeorologische basierte Abschätzungen der Austauschprozesse existieren [19].

So werden auf globalem Maßstab 64% der globalen Niederschlagsmenge durch pflanzliche Transpiration in die Atmosphäre re-emittiert [20]. Diese Zahl scheint aufgrund der globalen Wasseroberfläche von 72% verwunderlich. Berücksichtigt man allerdings, dass ein durchschnittlicher Laubbaum der nördlichen Hemisphäre bei einer Grundfläche von $110m^2$ eine Gesamtblattfläche von $1200m^2$ aufweist [21] erkennt man, dass allein die auf

Laubwälder bezogene gesamte Blattfläche der Phytosphäre, trotz des relativ geringen Anteils von 3% an der Erdoberfläche, einem Blattflächenanteil von 36% der Erdoberfläche entspricht.

Die Austauschprozesse zwischen Atmosphäre und Phytosphäre, insbesondere die H_2O -Emission der Phytosphäre, spielen sich dabei auf verschiedenen Größenskalen ab. Die größte vorkommende Skala, der Gesamtbestand, wie etwa große zusammenhängende tropische Waldgebiete, weist dabei eine Ausdehnung mehrerer tausender Quadratkilometer auf. Daran schließt sich die Skala der einzelnen Pflanzen mit einer Spannweite von großen, einzeln stehender Bäume (100 m^2) bis hinunter zu mehrblättrigen Zierpflanzen der Größenordnung 100 cm^2 an. Diese weisen wiederum die nächst kleinere Skala der Einzelblätter auf, wobei sich auch hier eine Skalenunterteilung der verschiedenen Blattarten von 1 m^2 bis etwa 2 cm^2 zeigt. Die kleinste Ebene des Gasaustauschs zwischen Phytosphäre und Atmosphäre stellt die Skala der einzelnen Spaltöffnungen, der Stomata dar. Dabei handelt es sich um Öffnungen in der Oberfläche einzelner Blätter zur Aufrechterhaltung des Gasaustauschs zwischen Pflanze und Atmosphäre in beide Richtungen mit typischen Größen im Bereich von $10\text{-}30\mu\text{m}$ [22]. Diese dienen sowohl der CO_2 -Aufnahme und -abgabe als auch der H_2O -Abgabe unter photosynthetisch aktiven Bedingungen.

Aufgrund der großen Skalenvariabilität der Phytosphäre, erfordern die Untersuchungen der verschiedenen Gaswechselprozesse unterschiedlichste Messtechniken. Dabei reichen die für ein tieferes Verständnis der Phytosphäre verwendeten Techniken von der Analyse der Gaszusammensetzung und Photosyntheseaktivität [23-26] und Eddy-Kovarianzmessungen [27] großflächiger Pflanzenbestände, über die Emissionsmessung einzelner Pflanzen [28,29] bis hinunter zu Gaskonzentrationsmessungen an einzelnen Blättern [30,31]. Zum heutigen Tag existiert noch keine Möglichkeit der direkten Messung der Gaszusammensetzung Stomata.

Auf der Skala des Einzelblattes werden diese Gaswechselprozesse unter Beteiligung von H_2O , CO_2 und O_2 seit langer Zeit intensiv untersucht [32], wobei u.a. der Effekt der Isotopenfraktionierung von H_2O analysiert werden konnte [33]. Die dabei häufig zur Verwendung kommenden IR-Analysegeräte basieren allerdings auf extraktiven Messmethoden und breitbandigen Lichtquellen. Dabei wird das Einzelblatt innerhalb einer Küvette in einem Gasstrom positioniert und die Differenz der Gaskonzentrationen aus Zu- und Abstrom bestimmt [34]. Das Blatt wird dazu in einer kontrollierbaren Umgebung, in der verschiedene Parameter für Licht, Temperatur und Gaszusammensetzung eingestellt werden können platziert. Dies ermöglicht die Analyse der Gaswechselprozesse unter verschiedenen, variablen Umweltbedingungen.

Bei der Bestimmung zeitlich stationärer oder langsam ablaufender Gaswechselprozesse auf einer Zeitskala im Bereich von Minuten konnten mit dieser klassischen Messmethode beachtliche Ergebnisse erzielt werden. Allerdings leiden diese Methoden unter dem Nachteil, dass die erzielbaren räumlichen Horizontalauflösungen im Bereich mehrerer Quadratzentimeter liegen [35]. Auch greifen diese extraktiven Messmethoden stark in das Gesamtsystem des Gaswechsels ein, da sie die vertikale, blattnahe Grenzschichtstruktur und H_2O -Konzentrationsverteilung in direkter Nachbarschaft der Blattoberfläche absichtlich zerstören. Diese Veränderung der Gassäule bewirkt schwer zu quantifizierende Reaktionen des Gaswechsels [36]. Diese Zerstörung der Gassäule und die daraus resultierende Feuchteänderung in direkter Blattnähe koppeln auf den Blattmetabolismus zurück. Das dadurch beeinflusste H_2O -Emissionsverhalten des Blattes kann zu schweren systematischen Interpretationsschwierigkeiten und -fehlern führen.

Aus apparatetechnischen Gründen war bislang der direkte Zugang zu den auf Einzelblattebene stattfindenden Prozessen nur extraktiv möglich. So fokussierten sich bisherige Untersuchungen zur H_2O -Emission einzelner Pflanzenblätter auf die Reaktion des grenzschichtfreien Blattes und nicht auf eine Untersuchung der grenzschichtinduzierten Gaswechselprozesse. Um die Reaktion der Stomata zu isolieren wird dabei die Grenzschicht des Blattes zerstört, so dass in typischen extraktiven Experimentaufbauten zu Gaswechseluntersuchungen eine turbulente Strömung herrscht. So ist es mittels dieser auf Küvetten basierten Messungen möglich, den Gesamtwiderstand der Grenzschicht zu bestimmen [37], darüber hinaus war es bis heute nicht möglich, die vertikale H_2O -

Grenzschichtstruktur über der Blattoberfläche zu untersuchen. Zwar existieren theoretische Ansätze zur Bestimmung der durch H_2O -Diffusion einzelner Stomata bedingten Grenzschichtausdehnung [38] und auf hydrodynamischen Modellen basierende Abschätzungen der Grenzschichtdicke von flachen, strukturlosen Pflanzenblättern [22,39]. Die erwarteten aufzulösenden räumlichen Dimensionen lassen nur eine Ausdehnung im einstelligen Millimeter-Bereich erwarten. Daher konnte die windgeschwindigkeitsabhängige Vertikalstruktur der H_2O -Konzentrationsgrenzschicht bis heute nicht vermessen werden. Extraktive Methoden zur räumlich aufgelösten Konzentrationsbestimmung auf derartig kleinen Skalen führen unweigerlich zu systematischen Beeinflussungen des untersuchten Objekts. Diese Einschränkungen erfordern eine zerstörungsfreie H_2O -Messmethode mit ausreichend hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung. Hier bieten sich zerstörungsfreie, optische *in-situ* Messtechniken an, die eine messtechnische Beeinflussung des untersuchten Systems vermeiden.

Basierend auf der **Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)** konnten bereits erste störungsfreie und präzise optische Analysetechniken zur H_2O -Gassensorik an Pflanzenblättern entwickelt werden [40]. Die TDLAS-Technik gestattet, im Vergleich zu breitbandigen Messtechniken, eine hohe Speziesselektivität, da durch die Wahl einer geeigneten Absorptionslinie [41] dafür Sorge getragen werden kann, dass nur minimale Querbeeinflussungen des Messsignals durch fremde Spezies entstehen.

Durch die Verwendung wellenlängenabstimmbarer Diodenlaser im NIR-Bereich seitens der Telekommunikationsindustrie, stehen vor allem im Wellenlängenbereich zwischen 1280nm und 1650nm, technisch ausgereifte und vergleichsweise günstige Laser, optische Komponenten zur Strahlverformung und Glasfaserkabel zur Verfügung. Besonders die Verwendung glasfasergekoppelter Optiken erlaubt eine präzise Konzentrationsbestimmung multipler Spezies mittels der direkten TDLAS bei minimaler Lichtwegstrecke in freier Atmosphäre.

So konnten mit glasfasergekoppelten Optiken im Wellenlängenbereich der Oberton- und Kombinationsschwingungsbandes des H_2O -Moleküls bei $1.4\mu\text{m}$ *in-situ* Konzentrationsbestimmungen in Hochtemperatur-Verbrennungsprozessen [42-44] und Multiphasen- H_2O -Detektion zur Feuerunterdrückung [45] durchgeführt werden. Darüber hinaus bewies die TDLAS ihren Nutzen in der stratosphärischen H_2O Konzentrationsbestimmung [46], in Eiswolken [47], sowie in isotonen-aufgelösten Messungen [48,49]. Die in etwa doppelt so starken Absorptionslinien der Absorptionsbande im Wellenlängenbereich von $1.8\mu\text{m}$ wurden mittels VCSEL- Lasern zur Analyse unterschiedlicher Verbrennungsprozesse [50] und flugzeuggestützten Feuchtemessungen der Atmosphäre [51] verwendet. Eine aktuell in Planung befindliche Mars-Mission der NASA verwendet zur Mehrkomponenten-Gasanalyse der Marsatmosphäre eine Multipath-Herriott-Zelle basierend auf Absorptionslinien im $1.8\mu\text{m}$ -Bereich [52,53].

Neben diesen Anwendungen ermöglicht die TDLAS-Technik seit kurzem die zerstörungsfreie, räumlich auflösende Vermessungen lateraler H_2O -Konzentrationsfelder und entsprechender Transpirationsstrukturen als Reaktion auf Licht-Schatten Variationen [40,54].

Trotz Fortschritten in der faseroptischen Komponentenfertigung im Wellenlängenbereich von $1.4\mu\text{m}$, ist die erreichbare räumliche Auflösung durch die Dimensionen der Detektoren und deren räumlichen Anordnungen begrenzt. Zugleich sind bestehende Systeme nicht flexibel genug, um adaptiv auf Veränderungen der Konzentrationsstrukturentwicklungen reagieren zu können. Hier sind neuartige Messmethoden mit gleichzeitig hoher räumlicher Auflösung und schneller räumlicher Abtaststraten zu entwickeln um dynamische Prozesse mit der notwendigen zeitlichen Auflösung detektieren und analysieren zu können.

Eine Verbesserung der räumlichen Spektrometernauflösung erfordert parallel zur Steigerung der räumlichen Auflösung allerdings eine Erhöhung der Absorptionsstärke, um die erwarteten, kleinen räumlichen Konzentrationsunterschiede sicher quantifizieren zu können.

Neuentwicklungen im Bereich der bei Raumtemperatur kontinuierlich emittierenden Diodenlaser ermöglichen erstmals den Zugang zu den Absorptionslinien der ν_1 und ν_3

Grundschwingungen des Wassermoleküls bei $2.7\mu\text{m}$. Diese zeichnen sich durch eine im Vergleich zum $1.4\mu\text{m}$ -Absorptionsband 20-fach höhere Absorptionsstärken aus, womit man sich eine verbesserte Konzentrationsauflösung verspricht. Diese Diodenlaser fanden bisher in nur wenigen Experimenten zur Wasserdampfmessung [^{55,56}], CO_2 -Messung in Verbrennungsprozessen [⁵⁷], der Atmosphärenforschung [^{58,59}] oder Lebensmitteltechnologie [⁶⁰] Verwendung. Die bisher beschränkten Anwendungsgebiete lassen sich in erster Linie auf die nur unzureichende Verfügbarkeit kostengünstiger, optischer Komponenten in diesem Wellenlängenbereich zurückführen. Hier konnte die Fertigungstechnik für Glasfasern, Linsen sowie deren AR-Beschichtungen in den letzten Jahren nicht die erwarteten Fortschritte erzielen. So ist beispielsweise bis heute nur ein ausschließlich experimentelles fasergekoppeltes $2.7\mu\text{m}$ TDLAS-System im Einsatz.

Trotz der technologischen Schwierigkeiten im $2.7\mu\text{m}$ -Bereich stellen die ausgeprägten Absorptionsstärken der Grundschwingungsbanden eine hochinteressante Möglichkeit der Verbesserung der Konzentrationsauflösung dar. Besonders im Hinblick auf die Verwendung kurzer, pflanzenblatttypischer Absorptionspfade von 5-10 cm und der erwarteten kleinen H_2O -Konzentrationsgradienten auf der Millimeterskala, ist der $2.7\mu\text{m}$ -TDLAS-Einsatz in diesem neu zugänglichen Spektralbereich für zeitlich und räumlich hoch aufgelöste Untersuchungen der H_2O -Grenzschichtdynamik einzelner Pflanzenblättern besonders vielversprechend.

Während in bisherige Arbeiten zur $2.7\mu\text{m}$ -basierten TDLAS-Spektroskopie nur ortsfeste Messaufbauten realisiert wurden und keine orts aufgelösten H_2O -Konzentrationsmessungen durchgeführt wurden, ist das Ziel dieser Arbeit, ein $2.7\mu\text{m}$ -diodenlaserbasiertes Spektrometer zur räumlich und zeitlich hoch aufgelösten H_2O -Detektion an einzelnen Pflanzenblättern zu realisieren. Dies ist insbesondere interessant, da die auf Ebene der einzelnen Pflanzenblätter stattfindenden Austauschprozesse bisher nicht mit der erforderlichen Auflösung erfasst werden konnten.

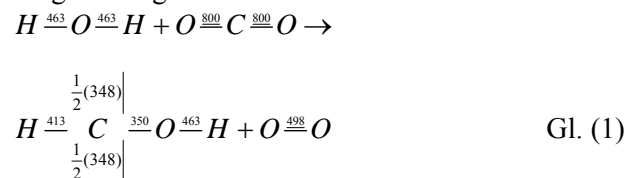
2. Theoretische Grundlagen

2.1. Pflanzenphysiologie

2.1.1. Photosynthese

Die Photosynthese stellt den bei weitem am häufigsten ablaufenden Syntheseprozess des Geosystems Erde dar. Durch sie werden jährlich in etwa $1 \cdot 10^{14}$ kg Kohlenstoff in organischen Verbindungen eingelagert, was in etwa 1% der weltweit bekannten fossilen Brennstoffreserven entspricht [22]. Der dabei erzeugte, molekulare Sauerstoff stellt die Grundlage der aeroben Lebensformen dar, und wird bei konstant angenommenen Austauschraten global in etwa alle 200 Jahre erneuert.

Der komplexe Prozess der Photosynthese gliedert sich im Wesentlichen aus drei Ebenen: den photochemischen Prozessen, den stark mit der ATP-Bildung (Adenotriphosphat) verknüpften Elektronentransportprozessen und den CO_2 -fixierenden und in Kohlehydrate umwandelnden biochemischen Reaktionen. Dabei führen die photochemischen Reaktionen unter Beteiligung einer Reihe unterschiedlichster Moleküle zu Elektronentransportprozessen und enden mit der Erzeugung von ADP und Nicotinsäureamid-Adenin-Dinukleotid-Phosphat (NADPH). Die Netto-Reaktionsgleichung der die Photosynthese beschreibenden Prozesse führt zu einer Umwandlung von CO_2 und H_2O zu Kohlenhydraten und O_2 und kann durch die Reaktionsgleichung



beschrieben werden. Dabei stehen die Zahlen über den einzelnen Elektronenbindungen für die einzelnen Bindungsenergien in kJ/mol. Die an beiden Seiten des C-Atom der Kohlenhydrats angebrachten C-C Bindungen weisen eine Gesamtbindungsenergie von 348 kJ/mol auf, so dass sich für jede Seite eine Bindungsenergie von $\frac{1}{2} \cdot 348$ kJ/mol ergibt.

Um eine Abschätzung der Energiebilanz der Photosynthese aufzustellen, vergleicht man die Edukt- und Produktseite von Gl. (1). Die Gesamtenergie auf der Ausgangsseite beträgt 2526 kJ/mol, die der Produktseite 2072 kJ/mol, und zeigt, dass die Energiebindung auf der Eduktseite, die der Produktseite um 454 kJ/mol übersteigt. Diese Energiedifferenz ist für eine Umwandlung der Bindungsenergien auf der Produktseite für die Erzeugung von CH_2O und O_2 notwendig. Diese Energiedifferenz entspricht einer Erhöhung der freien Enthalpie ΔH , die unter der Voraussetzung konstanter Temperatur und Druckverhältnisse gleich der Änderung der Gibbs'schen freien Energie ist. Da die Berechnung der freien Gibbs'schen Energie von der Struktur des Kohlehydratmoleküls abhängig ist, kann obige Berechnung nur als eine erste Abschätzung der pro Mol an der Reaktion beteiligten CO_2 -Menge angesehen werden. Diese Gibbs'sche Energie wird im umgekehrt laufenden Prozess bei der Oxidation der Glukose zu H_2O und CO_2 freigesetzt.

Netto ergibt sich im Photosyntheseprozess Gl. (1), dass pro fixiertem CO_2 Molekül acht Photonen für die Erzeugung eines O_2 -Moleküls benötigt werden. Nimmt man die Wellenlänge von einfallendem rotem Licht mit 680nm und damit einer molaren Energiemenge von 176 kJ/mol an, liefern acht Photonen eine Energiemenge von 1408 kJ. Da pro fixiertem CO_2 -Molekül 479kJ in der Bindung gespeichert sind, beträgt der Wirkungsgrad des Photosyntheseprozesses 34%. Bei dieser Betrachtung wurde angenommen, dass nur Photonen einer Wellenlänge von 680nm zum Photosyntheseprozess beitragen, so dass diese Abschätzung nur eine obere Grenze des ermittelten Wirkungsgrades darstellt. Da auch Photonen niedrigerer Wellenlänge von Chlorophyll absorbiert werden (Abbildung 2.1, rechts) reduziert sich der Wirkungsgrad des real ablaufenden Photosyntheseprozesses. Vergleicht man jedoch den abgeschätzten Wirkungsgrad mit dem in thermischen, energiewandelnden Prozessen eines Heizkraftwerks mit einem elektrischen Nettowir-

kungsgrad im Bereich von 14,1 – 35%, erkennt man die hohe Energieeffizienz der Photosynthese.

2.1.2. Aufbau und Absorptionsspektrum des Chlorophylls

Die Chlorophylle (oder Blattgrün) sind eine grundlegende, natürliche Pigmentklasse, die in allen photosynthetisch aktiven Organismen vorkommen und dort für die Rolle der Lichtabsorption zuständig sind. Chlorophyll steht dabei für eine chemische Verbindung eines Porphyrinringes mit einem zentral gebundenen Magnesiumatom und eines langkettigen Alkohols (Abbildung 2.1). Es existieren 11 unterschiedliche Arten von Chlorophyllen, die entsprechend ihres Vorkommens in den taxonomischen Gruppen klassifiziert werden und sich in den Seitengruppen des Porphyrins unterscheiden. Mit Ausnahme grüner und violett erscheinender Bakterien tritt dabei das Chlorophyll *a* (Chl *a*) in allen photosynthetisch aktiven Organismen auf und stellt somit das am häufigsten vorkommende Chlorophyllmolekül. Neben dem Chl *a* stellt das Chl *b* in nahezu allen vorkommenden Landpflanzen und Algen mit einem Anteil von 3:1 den unter allen weiteren Chlorophyllsorten wichtigsten Anteil. Chl *b* unterscheidet sich von Chl *a* durch eine Formylgruppe (-CHO) anstelle einer Methylgruppe. Trotz seines häufigen Vorkommens trägt das Chl *b* nur untergeordnet zur pflanzlichen Photosynthese bei.

Das Absorptionsspektrum des Chl *a* weist im roten und blauen Spektralbereich absorbierende Banden auf (Abbildung 2.1, rechts), was zu einer charakteristischen, grünen Farbe der Chlorophyll enthaltenden Materialien führt. Das sich im Wellenlängenbereich von 600 – 700nm befindliche Absorptionsband wird allgemein als Q_y-Band bezeichnet. Die stark im Blaulichtbereich absorbierende Bande zwischen 400- 470nm bezeichnet man als Soret-Bande bezeichnet, deren Absorptionsbereich sich bis in den Bereich des Ultravioletten Lichts erstreckt.

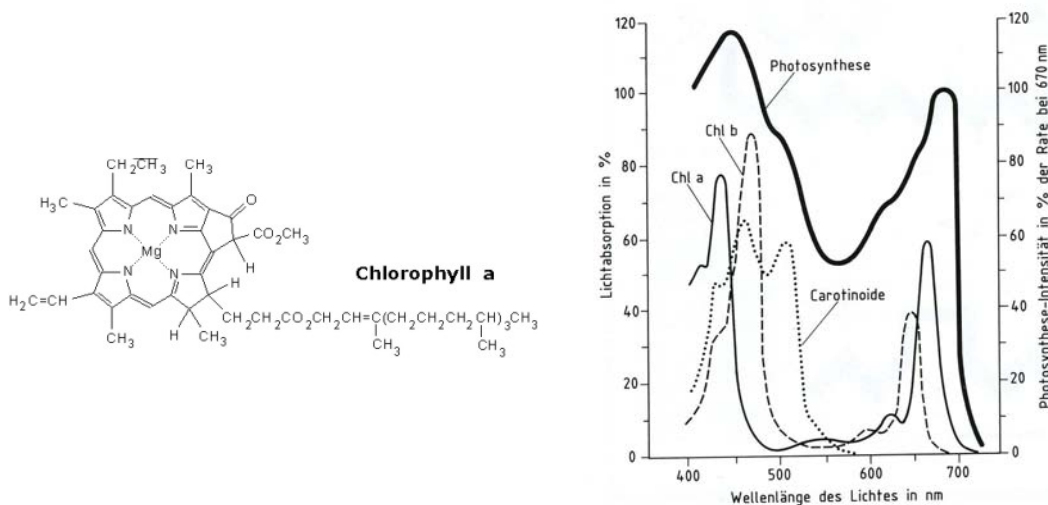


Abbildung 2.1 Aufbau des Chlorophyll *a* Moleküls (links) [61] und Absorptionsspektrum des Chl *a*, Chl *b* und der Carotinoide sowie die relative wellenlängenabhängige Photosyntheseaktivität (rechts).

Obwohl das Chl *a* im roten und blauen Wellenlängenbereich gute Absorptionseigenschaften aufweist, tritt Fluoreszenz ausschließlich im roten Spektralbereich auf. Da der obere Singulettzustand des durch blauen Licht angeregten Zustandes sehr instabil ist und durch einen strahlungslosen Übergang innerhalb 10^{-12} s in einen niedrigeren angeregten Zustand übergeht, erfolgt im blauen Wellenlängenbereich nahezu keine Fluoreszenz. Durch diesen sehr schnellen strahlungslosen Übergang und des damit verbundenen Energieverlustes, tragen die in der Soret-Bande absorbierten, höher-energetischen Photonen einen vergleichbaren Anteil an der Photosynthese wie die nieder-energetischen Photonen im roten Bereich des Absorptionsspektrums.

Neben Chlorophyll tragen noch weitere Moleküle zur Photosynthese bei. Geben diese ihre elektronische Anregung an das Chl *a* weiter, spricht man von akzessorischen Pigmenten. Neben Chl *b* spielen die Carotinoide und Phycobiline innerhalb des Lichtsammelkomplexes eine maßgebliche Rolle und werden daher zu den sog. Antennenkomplexen gezählt. Diese Antennenkomplexe tragen nicht nur zum Elektronentransport bei, sondern sind in der Lage, Photonen im gelben Bereich Spektralbereichs zu absorbieren. Da die Anregungsenergien ausschließlich in Richtung von den Antennenkomplexen Antennenkomplexen zum Chl *a* transportiert werden und dort für photochemische Prozesse Verwendung finden, erweitert sich der photosynthetisch nutzbare Bereich einer Pflanze auf den Spektralbereich des gelben Lichts.

Diese Elektronentransportprozesse weisen eine typische Zeitskala im Pikosekundenbereich auf und sind darüber hinaus sehr effizient. Da der gesamte Prozess der Photosynthese noch heute nicht in all seinen Umfassenden Prozessen vollständig verstanden ist, und eine umfassende Erläuterung außerhalb der Ziele der vorliegenden Arbeit liegt, wird hier nur mehr auf die entsprechende Literatur verwiesen [^{62,63}].

2.1.3. Transpiration

Die Oberfläche eines einzelnen Pflanzenblattes ist mit einer Vielzahl von Spaltöffnungen, den so genannten Stomata versehen (Abbildung 2.2). Dies sind mikroskopisch kleine Öffnungen in der Blattoberfläche mit einer mittleren Ausdehnung von 10-30µm, wobei die Größe und Verteilung dieser Stomata stark Artenabhängig ist. Bei der Stomaverteilung auf der Oberfläche unterscheidet man dabei zwischen folgenden Klassifizierungen

- **Hypostomatische Blätter** Die Spaltöffnungen liegen hauptsächlich auf der Unterseite eines Blattes. Diese Verteilungsform stellt den weitaus häufigsten Anteil der Stomaverteilung dar.
- **Epistomatische Blätter** Die Stomata liegen ausschließlich auf der Oberseite des Blattes. Diese Verteilungsform findet man bei Schwimmblättern vieler Wasserpflanzen um einen Gasaustausch mit der Atmosphäre zu ermöglichen.
- **Amphistomatische Blätter** Die Stomata liegen in etwa gleichverteilt auf beiden Blattseiten. Zu finden besonders bei Pflanzen deren Blatorientierung relativ zur Sonneneinstrahlung keine Vorzugsrichtung aufweist, wie Gräser oder Nadeln.

Bei hypostomatischen Blättern sind in etwa 0.5 – 2% der Blattoberfläche mit Stomata besetzt, der restliche Anteil wird von der Epidermis überdeckt, wobei es sich um das außen liegende Abschlussgewebe von Blättern handelt. An diese Schicht grenzt die direkt mit der Atmosphäre in Kontakt stehende Cutikula an. Dabei handelt es sich um eine wachsartige Schicht, die das Blatt vor unkontrollierbarer H₂O-Verdunstung schützt und die mechanische Stabilität des Blattes unterstützt. Trotz der Cutikula gibt das Blatt bis zu 10% des insgesamt emittierten Wasserdampfes durch die Epidermis an die Atmosphäre ab.

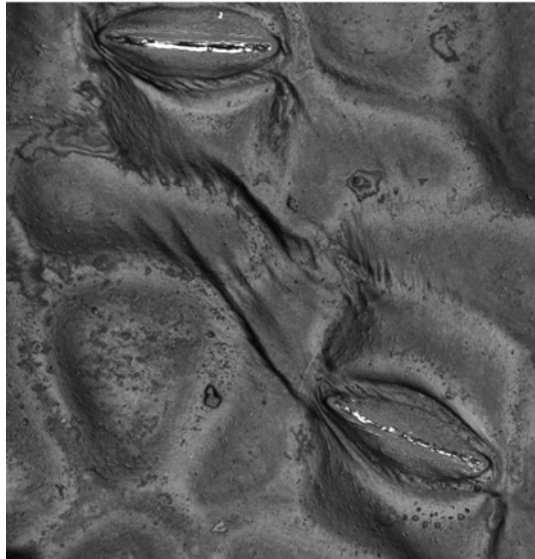


Abbildung 2.2 Geschlossene Stomata (links oben, rechts unten) der Pflanze *Epipremnum pinnatum*, aufgenommen mit einem 3D Laserscanning Mikroskop VK 9700, Fa. KEYENCE. Der Bildausschnitt beträgt bei einer Auflösung von 1 Nanometer 95 x 100 μm (B x H).

Die stomatäre Transpiration erfolgt durch die Öffnung der Stomata als Reaktion auf vorherrschende Umgebungsbedingungen des Blattes. Die Spaltöffnungen werden seitlich von zwei nierenförmigen Schließzellen begrenzt und bilden den Abschluss der Interzellularräume. Diese Interzellularräume werden durch das Schwammparenchym, unregelmäßig geformte und angeordnete Zellen, gebildet. An das Schwammparenchym grenzen die einzelnen kollateral angeordneten Leitbündel, die für eine Nährstoffversorgung des Blattes sorgen.

Durch das Öffnungsverhalten der Stomata werden verschiedene, für das Überleben der Pflanze essentielle Nährstoffversorgungsaufgaben gewährleistet. Die Stomatabewegungen hängen von Änderungen des Turgors innerhalb der Schließzellen und in den angrenzenden Epidermiszellen ab. Diese Turgoränderung entsteht entweder durch eine Veränderung des Wasserpotentials der Schließzellen als Reaktion auf die Wasserversorgungssituation (passive Öffnung) oder rührt von Änderungen des osmotischen Potentials (aktive Öffnung) her. Beide Mechanismen verursachen Wassertransport in die oder aus den Schließzellen heraus.

Die Mehrzahl der Stomatabewegungen erfordern Änderungen des osmotischen Potentials in den Schließzellen. Beim aktiven Öffnungsvorgang enthält ein wesentlicher Anteil des osmotischen Materials K^+ -Ionen, die aktiv aus der epidermalen Schicht abgezogen werden. Um die positiven Ladungen auszugleichen werden Cl^- - Anionen oder Malatkomplexe aus den Epidermiszellen entnommen. In diesen Prozess sind zusätzlich organische Säuren eingebunden, die als Donator für H^+ -Ionen dienen. Da mehrere Faktoren an diesen Prozessen beteiligt sind, ist eine eindeutig zuordenbare Ursache noch nicht identifiziert. Eine mögliche Erklärung dieses Verhaltens erhält man, wenn die mit in der Produktion der organischen Ionen entstehenden H^+ -Ionen von den Schließzellen ausgestoßen werden, wodurch eine Netto-Kraft auf die K^+ -Ionen entsteht. Durch die damit erfolgende H_2O -Einlagerung in die gebogenen Schließzellen und dem damit verbundenen Anstieg des hydrostatischen Drucks biegen sich die Außenwände der Schließzellen und rufen somit eine Öffnung der Interzellularräume in Längsrichtung der Pore hervor.

Das Öffnungsverhalten der Stomata hängt von verschiedenen Umgebungsfaktoren ab, so dass die Kontrolle der Umgebungsparameter für aussagekräftige Interpretationen der vermessenen H_2O -Konzentrationsstruktur eine wesentliche Rolle im Experimentdesign erfordert.

- **Licht** Das wohl am umfassendsten beschriebene Öffnungsverhalten der Stomata basiert auf Änderungen der Lichtintensität. Dabei wird, abhängig von der Pflanzenart, eine maximale Stomataöffnung bei einer Lichtstärke von ca. -

$400\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, was in etwa der halben Tageslichtintensität entspricht, erreicht. Es wird beobachtet, dass schattenadaptierte Blätter bereits bei niedrigeren Lichtintensitäten stomatäre Öffnungen zeigen als Lichtadaptierte. Auch zeigt blaues Licht eine stärkere Beeinflussung des Stomaverhaltens als rotes Licht.

- **CO₂** Trotz des relativ konstanten atmosphärischen CO₂ Hintergrundlevels weisen die Stomata eine Reaktion auf die in den Interzellularräumen befindliche CO₂-Konzentration auf. Da eine absinkende interzelluläre CO₂-Konzentration (bedingt durch die Fixierung des CO₂ im Photosyntheseapparat) eine Öffnung der Stomata beeinflusst, kann atmosphärisches CO₂ in die Interzellularräume eindiffundieren und steht somit für eine Aufrechterhaltung der Photosynthesereaktion zur Verfügung.
- **Wasserpotential** Das Wasserpotential des Blattes zeigt einen starken Einfluss auf das Öffnungsverhalten der Stomata, so dass Stomata zur Schließung neigen, sobald das Potential des Blattwassers fällt. Dabei zeigt sich, dass oberhalb eines bestimmten Wasserpotentials kein Einfluss auf das Öffnungsverhalten festgestellt werden kann. Ist das Außenwasserpotential unterhalb dieses Schwellenwertes schließen die Stomata selbst unter starker Beleuchtungsintensität.
- **H₂O-Umgebungskonzentration** Das Transpirationsverhalten von Pflanzenblättern ist unmittelbar mit der Umgebungsfeuchte verknüpft. Dieser, bei Design eines Transpirationsmessgerätes nicht zu vernachlässigende Effekt, ist dabei stark Artenabhängig und wird zusätzlich von Haltungsbedingungen der Pflanze beeinflusst. Obwohl die Reaktionszeit auf veränderte H₂O-Aussenkonzentration im Minutenbereich liegt, wurden bei plötzlichen Änderungen der Umgebungsfeuchte vollständige stomatäre Schließzeiten von 20s beobachtet [64]. Dieser Effekt schützt selbst unter humiden Bodenbedingungen die Pflanze vor Austrocknung.
- **Chemische Stoffe** Die Öffnung der Stomata lässt sich durch verschiedene chemische Substanzen und Hormone steuern, die in den Wurzeln und Blättern selbst produziert werden [65]. So zeigt sich beispielsweise bei Erhöhung des Abscissinsäurespiegels eine Schließung der Stomata bei konstanter Photosynthesetätigkeit [66].

Das Öffnungsverhalten der Stomata beeinflusst in vielerlei Hinsicht die internen Prozesse eines Blattes und damit der Gesamtpflanze. Die beobachtete Zeitspanne des Öffnungsverhaltens im Bereich von 20s bis hin zu Tagesrhythmen ermöglichen zudem eine schnelle und den aktuell vorherrschenden Umgebungsbedingungen angepasste Reaktion und stellt die einzige Möglichkeit dar, den Energie- und Wasserhaushalt kurzfristig zu steuern.

2.2. IR Absorptionsspektroskopie

2.2.1. Energieeigenwerte von Molekülen

Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung der Absorptionsspektroskopie ist die stationäre Schrödingergleichung

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \text{Gl. (2)}$$

wobei die möglichen energetischen Zustände eines Moleküls die Eigenwerte E der Lösung dieser Gleichung sind. Der Hamilton-Operator \hat{H} ist die Kombination der Operatoren der kinetischen Energie der Elektronen mit Masse m_e und Kerne des Moleküls der Einzelmasse M_j , sowie dem Potential V .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \left(\frac{1}{m_e} \sum_i^n \Delta_i + \sum_j^k \frac{1}{M_j} \Delta_j + V \right) \quad \text{Gl. (3)}$$

In der adiabatischen Born-Oppenheimer Näherung der quantenmechanischen Molekülbeschreibung lassen sich die Anteile der kinetischen Energie der Elektronen und der Kerne trennen. Dieser Ansatz ist durch die im Vergleich zu den Elektronenmassen sehr viel höheren Kernmassen gerechtfertigt, da sich die Kerne um ein vielfaches langsamer bewegen als die Hüllenelektronen, welche den Kernbewegungen nahezu instantan folgen können. Dadurch kann auch die zeitliche Abhängigkeit in der Schrödingergleichung vernachlässigt werden. Da eine Veränderung des Elektronenzustandes sich direkt auf das Potential V auswirkt, ist die Gesamtwellenfunktion Ψ als Produkt der einzelnen Anteile des elektronischen Zustandes, der Kernrotation und Kernschwingung separierbar. Wird die Kopplung zwischen Rotation und Vibration in erster Näherung vernachlässigt, lässt sich Gl. (2) als

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot})\Psi_{el}\Psi_{vib}\Psi_{rot} = (E_{el} + E_{vib} + E_{rot})\Psi_{el}\Psi_{vib}\Psi_{rot} \quad \text{Gl. (4)}$$

schreiben. Eine Kopplung zwischen den Rotations- und Schwingungsanteilen in Gl. (4) lässt sich über einen Störungstheoretischen Ansatz mit einbeziehen und wird in der Literatur eingehend beschrieben [67].

2.2.2. Rotationsanregung des Moleküls

Die Wahl eines geeigneten, dem Problem angepassten Koordinatensystems vereinfacht die Berechnung der Rotations-Energieeigenwerte aus Gl. (4). Legt man die Hauptträgheitsachsen des Moleküls in Richtung der Koordinatenachsen lauten die Rotations-Hauptenergieeigenwerte E_{rot}

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2\Theta_x} + \frac{L_y^2}{2\Theta_y} + \frac{L_z^2}{2\Theta_z} \quad \text{Gl. (5)}$$

mit den Hauptträgheitsmomenten $\Theta_{x,y,z}$ und den sich aus dem Separationsansatz ergebenden quantisierten Drehimpulsen $L_{x,y,z}$. Für asymmetrische Moleküle existieren keine analytischen Lösungen der Schrödingergleichung, so dass diese sich nur mit numerischen Verfahren beschreiben lassen.

Für symmetrische kreiselförmige Moleküle mit zwei identischen Hauptträgheitsachsen $\Theta_y = \Theta_z$ liefert die Schrödingergleichung quantisierte Gesamtdrehimpulse, die sich durch den Gesamtdrehimpuls in einer Vorzugsrichtung mit den Drehimpulsquantenzahlen J (0, 1, 2, ...) darstellen lassen

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad \text{Gl. (6)}$$

Fallen die Hauptträgheitsmomente in y und z -Richtung zusammen, weist die x -Richtung der Drehimpulsvektors eine Vorzugsrichtung auf und es ergibt sich die x -Achse des Drehimpulses $L_x = K\hbar$ mit der Quantenzahl $K = -J, -J+1, \dots, 0, \dots, J-1, J$. Mit den Rotationskonstanten

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_x} \quad B = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_y} \quad C = \frac{h}{8\pi^2 c \Theta_z} \quad \text{Gl. (7)}$$

ergeben sich die Rotations-Energieeigenwerte zu

$$E_{rot} = Bhc \cdot J(J+1) + (A - B)hc \cdot K^2 \quad \text{Gl. (8)}$$

Für $K \neq 0$ sind aufgrund der quadratischen Abhängigkeit der Rotationsabhängigkeit von der Quantenzahl K die Energieeigenwerte zweifach entartet, d.h. unterschiedliche Vor-

zeichen von K entsprechen dabei unterschiedlichen Drehrichtungen. Bei linearen Molekülen, wie beispielsweise CO₂ mit der x-Achse als Symmetrieachse ist aufgrund des geringen Trägheitsmomentes Θ_x die zugehörige Rotationskonstante sehr groß, so dass sich im Normalfall eine Rotationsenergie größer als die Bindungsenergie des Moleküls ergibt. Damit ist bei linearen Molekülen keine Rotation um diese Achse beobachtbar. Beachtet man die Auswahlregeln der verschiedenen Quantenzahlen $\Delta J = \pm 1$ und $\Delta K = 1$, lassen sich die Energieeigenwerte und damit das Energiespektrum aus Gl. (8) berechnen. Da es sich bei den bisher zu Grunde gelegten Annahmen nur um einen starren Rotator handelt und man zusätzlich die Zentrifugaldehnung zu beachten hat, ergeben sich weitere Aufspaltungen nach K. Nun treten auch in der Quantenzahl K lineare Terme auf, so dass sich ein komplexeres Spektrum der Rotationsenergie ergibt.

2.2.3. Vibrationsanregung des Moleküls

Die Relativbewegung der einzelnen Atomkerne kann durch eine lineare Superposition der möglichen Molekül-Normalschwingungen beschrieben werden, was quantenmechanisch einer Separation des Hamiltonoperators nach den einzelnen Atomen entspricht. Für ein N-atomiges Molekül ergibt sich die Gesamtzahl der zur Verfügung stehenden Freiheitsgrade und damit der Normalschwingungen nach Abzug der Rotations und Vibrationsfreiheitsgrade zu $f = 3N - 6$ für nicht-lineare Moleküle und $f = 3N - 5$ für lineare Moleküle. Da in erster Näherung die Auslenkung aus der Ruhelage über ein harmonisches Potential genähert werden kann, lauten die Energieeigenwerte der Normalschwingungen

$$E_{\text{vib}}(v_f) = hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad \text{Gl. (9)}$$

Die Schwingungskonstante $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}]$ entspricht dabei der klassischen Schwingungskonstante $\omega = \sqrt{k/m} = 2\pi\tilde{\nu}/c$ und v_i der Schwingungsquantenzahl (1,2,...).

Bei großen Auslenkungen um die Ruhelage kann obige Näherung nicht mehr angewendet werden, da sich das die Schwingung verursachende Potential durch ein Morse-Potential beschreiben werden muss. Eine Potenzreihenentwicklung der Schrödingergleichung ergibt die Vibrationsenergieeigenwerte ebenfalls als Reihenentwicklung der Schwingungsquantenzahlen

$$E_{\text{vib}}(v_f) = \underbrace{hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu} \left(v_i + \frac{1}{2} \right)}_{\text{harmonisch}} + \underbrace{hc \sum_{i,j=1}^f \chi_{ij} \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \left(v_j + \frac{1}{2} \right)}_{\text{anharmonisch}} + \dots \quad \text{Gl. (10)}$$

Die anharmonischen Beiträge zu den Vibrationsenergien liegen allerdings nur im Prozentbereich der harmonischen Anteile. Im Gegensatz zum harmonischen Oszillator und der eindeutigen Quantenzahländerung $\Delta v = \pm 1$, ermöglicht Darstellung Gl. (10) die Existenz von Schwingungsobertönen mit $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \dots$. Die Intensitäten dieser Oberschwingungen verhalten sich in etwa wie $v:\chi:\chi^2, \dots$. Dadurch bedingt treten bei mehratomigen Molekülen ($N > 2$) Kombinationsschwingungen wie $v_1 + v_2$ oder $v_1 - v_2$ auf. Da diese Schwingungsenergien und damit die spektralen Positionen der entsprechenden Übergänge im gut zugänglichen Spektralbereich der III-IV-Diodenlaser liegen spielen diese Oberton- und Kombinationsschwingungen in der spektroskopischen H₂O-Detektion eine große Rolle.

Neuartige Entwicklungen im Bereich der DFB-Diodenlaser bringen zudem die Möglichkeit mit sich, die im Wellenlängenbereich von 2.8 μm liegenden Übergänge der Grundschwingungsbanden des H₂O-Moleküls zu hochaufgelösten Konzentrationsvermessungen heranzuziehen.

2.2.4. Temperaturabhängige Linienstärke S(T)

Bei Absorption eines Photons hängt die Wahrscheinlichkeit eines Molekülübergangs innerhalb eines bestimmten Zeitraumes direkt von der Struktur der Wellenfunktionen des Ausgangszustandes $|i\rangle$ und des Endzustandes $|k\rangle$ ab. Allerdings enthält der Hamiltonoperator der Schrödingergleichung Gl. (2) einen molekularen, einem photonischen Teil und deren Kopplung. Dieser beschreibt die Wechselwirkung während des Absorptionsprozesses beschreibt und fließt als Störoperator $\hat{H}_{\text{Stör}}$ in die zeitabhängige Schrödingergleichung ein.

$$i\hbar\dot{\Psi} = (\hat{H}_{\text{mol}} + \hat{H}_{\text{phot}} + \hat{H}_{\text{Stör}})\Psi \quad \text{Gl. (11)}$$

Sind die Ausdehnungen des Dipols groß im Vergleich zur Wellenlänge der einfallenden Lichtwelle, lässt sich der Störoperator in der Dipolnäherung durch $\hat{H} = e \cdot \mathbf{r} \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ mit der Elementarladung des Valenzelektrons e , der elektrischen Feldstärke des einfallenden Lichts $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ und der Raumkoordinate \mathbf{r} darstellen. Bei Berücksichtigung der Wechselwirkungsterme aller Elektronen und des Kernpotentials ist der Störoperator aller N Elektronen und M Kerne durch

$$\hat{H}_{\text{Stör}} = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{e}{m_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j \right) + \sum_{k=1}^M \left(-\frac{eZ_k}{M_k} \mathbf{A}(\mathbf{R}_k) \cdot \mathbf{P}_k \right) \quad \text{Gl. (12)}$$

mit dem Vektorpotential des Lichtfeldes \mathbf{A} , dem Impulsoperator \mathbf{p} und der Kernladungszahl Z_k gegeben. Die Übergangswahrscheinlichkeit zwischen den Zuständen $|i\rangle$ und $|k\rangle$ ist durch

$$R_{ik} = \int \Psi_i \hat{H}_{\text{Stör}} \Psi_k^* d\tau \quad \text{Gl. (13)}$$

gegeben, wobei in der schon erwähnten Born-Oppenheimer-Näherung das Übergangsmatrixelement R_{ik} in einen elektronischen, vibronischen und rotatorischen Anteil separiert werden kann

$$R_{ik} = R_{\mu\kappa} R_{\nu'\nu''} R_{J'J''} \quad \text{Gl. (14)}$$

Das Frank-Condon-Prinzip, das zur Berechnung des Matrixelements herangezogen wird besagt, dass ein elektronischer Übergang im Vergleich zur Kernbewegung unendlich schnell erfolgt und sich dadurch das Potential instantan ändert. Die Kernbewegung geht am wahrscheinlichsten in den Zustand des neuen Potentials über, der ihrer kinetischen Energie am nächsten kommt. Aus quantenmechanischer Sicht entspricht dies einem maximalen Überlapp der Schwingungs-Wellenfunktion.

Über die Einsteinkoeffizienten B_{ik} ist der über eine Absorptionslinie integrierte Absorptionskoeffizient für Absorption und stimulierte Emission zwischen den einzelnen energetischen Zuständen i, k über

$$\int_{-\infty}^{\infty} \alpha_{ik}(\nu) d\nu = \frac{h\nu_{ik}}{c} \frac{N_i}{g_i} \left(1 - \frac{g_i N_k}{g_k N_i} \right) B_{ik} \quad \text{Gl. (15)}$$

mit den Besetzungszahldichte N_i, N_k der Zustände i, k , dem Entartungsgrad g_i, g_k und der mit dem Übergang korrespondierenden Zentralfrequenz $\nu_{ik} = (E_i - E_k)/h = \nu_0$ verknüpft.

Die häufigste Art der Wechselwirkung zwischen einzelnen Molekülen und elektromagnetischer Strahlung ist die Strahlungsabsorption durch Kopplung des elektrischen Strahlungsfeldes mit dem Dipolmoment des Moleküls. Zusätzlich können über die Kopplung der magnetischen Momente mit dem magnetischen Feld der Strahlung Übergänge zwischen diesen Niveaus erfolgen, jedoch sind diese weitaus schwächer als die beschriebene

nen Wechselwirkungen. Diese spielen in erster Linie für verbotene elektrische Dipolübergänge in symmetrischen Molekülen eine Rolle, wie sie beispielsweise in in TDLAS-Konzentrationsmessungen für O₂ vorkommen [68].

Unter der Annahme der ausschließlich über Dipolwechselwirkung stattfindenden Atom-Strahlungswechselwirkung, ist der Einsteinkoeffizient B_{ik} mit dem quadrierten Übergangsmatrixelement R_{ik} über die Relation

$$R_{ik} = \frac{3h^2}{8\pi^3} B_{ik} \quad \text{Gl. (16)}$$

verknüpft. Da bis hier keinerlei Annahme über einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand des Systems getroffen wurde, hält Gl. (16) für beliebige Temperaturen. Im Fall des thermodynamischen Gleichgewichts folgt bei einer Temperatur T die Besetzungsverteilung des Zustandes $|i\rangle$ im Einheitsvolumen einer Boltzmann-Statistik und kann über

$$\frac{g_i N_k}{g_k N_i} = \exp\left(\frac{c_2 \cdot \nu_{ik}}{T}\right) \quad \text{und} \quad \frac{N_i}{g_i} = \frac{N}{Q(T)} \exp\left(\frac{c_2 \cdot E_i}{T}\right) \quad \text{Gl. (17)}$$

mit den jeweiligen Grundzustandsenergien E_i [cm⁻¹], der Molekülabsorberzahldichte N und der Strahlungskonstante $c_2 = hc/k$ beschrieben werden. Über die temperaturabhängige Zustandssumme

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp(-c_2 E_i / T) \quad \text{Gl. (18)}$$

mit dem Entartungsgrad des i -ten Zustandes g_i und der Energie E_i , erhält man durch Substitution von Gl. (16) und Gl. (17) in Gl. (15) die über die gesamte Absorptionslinienstruktur integrierte Linienstärke $S(T)$.

$$S(T) = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{N}{Q(T)} \nu_{ik} \exp\left(-\frac{c_2 E_i}{T}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{c_2 \nu_{ik}}{T}\right)\right] R_{ik} \quad \text{Gl. (19)}$$

Ist die Linienstärke bei einer Referenztemperatur T_{ref} bekannt, lässt sich die Temperaturabhängige Linienstärke eines bestimmten Übergangs mittels

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E_i / T)}{\exp(-c_2 E_i / T_{\text{ref}})} \frac{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ik} / T)]}{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ik} / T_{\text{ref}})]} \quad \text{Gl. (20)}$$

für beliebige Gastemperaturen durch Kenntnis der Energiedifferenz der beiden Zustände ν_{ik} berechnen. Die für eine Referenztemperatur von 296 K tabellierten Werte der Linienstärke $S(T_{\text{ref}})$ finden sich in verschiedenen frei zugänglichen Datenbanken wie HITRAN, HITEMP oder GEISA [69] und erlauben damit eine Berechnung des temperaturabhängigen Absorptionsverhaltens einzelner Absorptionslinien.

Die Absorptionseigenschaften des Überganges zwischen den unterschiedlichen Energieniveaus i, k weisen kein monochromatisches Verhalten sondern eine spektrale Verteilung um die Zentralfrequenz ν_0 der absorbierten Strahlung auf. Diese Verbreiterung der Absorptionslinien spielt eine wichtige Rolle für die spätere Auswahl einer geeigneten Absorptionslinie und die Messtechnik der TDLAS.

2.2.5. Spektrale Linienformen

Die spektrale Absorptionslinienform eines in der Gasphase vorliegenden Stoffes entsteht durch untereinander stattfindende Stoßprozesse der einzelnen frei beweglichen Atome oder Moleküle und durch die Eigenbewegung der Teilchen.

Natürliche Linienverbreiterung

Die natürliche Linienverbreiterung und die daraus entstehende natürliche Linienbreite γ_{nat} ist eine direkte Folge der Heisenberg'schen Energie-Unschärferelation und der endlichen Lebensdauer eines angeregten Atom- oder Molekülzustandes. Da diese Energieunschärfe umgekehrt proportional zur Lebensdauer des Zustandes, und damit zum Einsteinkoeffizienten für spontane Emission A_{12} ist, trägt im Wellenlängenbereich des Infraroten nur eine sehr schmale natürliche Linienbreite auf. Unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen spielen vielmehr die durch Teilchengeschwindigkeit und Stoßprozesse induzierten Verbreiterungseffekte die wesentliche Rolle, so dass die natürliche Linienbreite vernachlässigt werden kann.

Dopplerverbreiterung

Die Geschwindigkeitsverteilung eines sich im thermischen Gleichgewicht befindlichen Gases der Molekülmasse M und Temperatur T lässt sich mit Hilfe der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung beschreiben. Ein sich mit der Geschwindigkeit v_z relativ zur Lichtquelle bewegendes Absorber zeigt, durch den Doppler-Effekt verursacht, eine geschwindigkeitsabhängige Verschiebung der Absorptionsfrequenz ν von der zentralen Übergangsfrequenz ν_0

$$\nu = \nu_0 \pm K_z \cdot v_z = \nu_0 \left(1 \pm \frac{2\pi v_z}{c} \right) \quad \text{Gl. (21)}$$

Dabei ist K_z die in Bewegungsrichtung des Absorbers zeigende Komponente des Wellenvektors der einfallenden Welle \mathbf{K} . Die absorbierte Intensität des Lichtes ist proportional zur Anzahl der sich mit der Geschwindigkeit v_z bewegenden Teilchen, so dass sich für die Dopplerverbreiterung eine gaußförmige Absorptionslinienstruktur $\phi_D(\nu - \nu_0)$

$$\phi_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2}\right) \quad \text{Gl. (22)}$$

mit der vollen Dopplerbreite γ_D

$$\gamma_D = \frac{2\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \cdot \ln 2}{M}} \quad \text{Gl. (23)}$$

ergibt. Da Teilchen unterschiedlicher Geschwindigkeit verschiedenen Anteil am Absorptionsspektrum zeigen, handelt es sich, im Gegensatz zur natürlichen Linienbreite, bei der Dopplerverbreiterung um eine inhomogene Verbreiterung.

Druckverbreiterung

Während eines Absorptionsvorganges stattfindende Wechselwirkungsprozesse der Moleküle im Gasvolumen beeinflussen die energetische Lage der am Übergang beteiligten quantenmechanischen Zustände. Dies führt zu Konsequenzen hinsichtlich einer verkürzten Lebensdauer des angeregten Zustandes und damit zu einer Verbreiterung der Absorptionslinie. Ist die mittlere Stoßrate der Moleküle in etwa der mittleren Lebensdauer eines Überganges oder größer, erhöht sich die Wahrscheinlichkeit, dass Übergänge durch derartige Stöße beeinflusst sind. Ist die Dauer eines Stoßprozesses vernachlässigbar gegenüber der Zeit zwischen aufeinanderfolgenden Stößen, kann dieser Prozess als eine plötzliche

Phasenänderung der absorbierten Lichtwelle aufgefasst werden. Da die Wirkung der Stöße von den quantenmechanischen Zuständen, der am Stoß beteiligten Moleküllart und der Reichweite der Wechselwirkung abhängig ist, lassen sich diese Prozesse nicht durch eine einzige Linienform beschreiben. Vielmehr existieren unterschiedliche Stoßmodelle, die ebenso viele unterschiedliche Absorptionslinienstrukturen beschreiben. Für eine einführende Darstellung dieser unterschiedlichen Modelle sei hier nur auf die Literatur verwiesen [70,71].

Eine klassische Betrachtung des Stoßüberganges bei konstanter Stoßrate führt zu einem exponentiellen Abklang der Autokorrelation des elektrischen Feldes und somit zu einer Lorentzförmigen temperatur- und druckabhängigen Struktur der untersuchten Absorptionslinie mit der Lorentzbreite γ_L mit der sich unter Normalbedingungen ergebenden Lorentzbreite $\gamma_{0,L}$

$$\gamma_L(p, T) = \gamma_{0,L} \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T} \right)^s \quad \text{Gl. (24)}$$

Im klassischen Sinne beschreibt der temperaturabhängige Anteil in Gl. (24) die mit einer Temperaturerhöhung einher gehende Abnahme der Dichte und damit der mittleren Stoßrate. Aus der klassischen kinetischen Gastheorie ergibt sich der in Exponent $s = 0.5$. Durch die erwähnten Effekte der Wechselwirkungsreichweite und der zustandsabhängigen Stoßeffekte treten hier allerdings deutliche Abweichungen vom klassischen Verhalten auf.

Die erwähnte Abhängigkeit vom jeweiligen Stoßpartner führt zu einer Abweichung der Lorentzbreite von der in Gl. (24) beschriebenen Form und ergibt eine Überlagerung der durch die verschiedenen Stoßpartner der Spezies i verursachten Verbreiterungen in der Form

$$\gamma_L(p, T) = \left(\gamma_{0,\text{eigen}} \cdot p_{\text{eigen}} + \sum_i \gamma_{0,i} \cdot p_i \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)^s \quad \text{Gl. (25)}$$

deren Einfluss durch den Partialdruck der in der Gasmatrix vorhandenen Stoßpartner p_i beschrieben ist.

Voigtprofilfunktion

Unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen dominiert die Druckverbreiterung den Effekt der Dopplerverbreiterung, so dass sich das gemessene Absorptionsprofil durch eine Faltung der beiden einzelnen Absorptionsprofile der Lorentzformfunktion ϕ_L und Dopplerformfunktion ϕ_D und damit einer gemischten Linienformfunktion, der Voigt-Formfunktion ϕ_V

$$\phi_V = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_L(\nu') \cdot \phi_D(\bar{\nu} - \nu') d\nu' \quad \text{mit} \quad \bar{\nu} = \nu - \nu_0 \quad \text{Gl. (26)}$$

darstellen lässt. Dieses Faltungsintegral ist nicht geschlossen darstellbar, so dass auf numerische Berechnungsverfahren oder analytische Näherungsverfahren zurückgegriffen werden muss. Eine numerische Berechnung des Voigt-Profiles $\phi_V(x, y)$ kann mit Hilfe der komplexen Voigt-Funktion $W(x, y)$ über den Zusammenhang

$$\phi_V(x, y) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}} \text{Re}[W(x, y)] \quad \text{Gl. (27)}$$

berechnet werden kann. Dabei ist γ_D die in [72] definierte Linienhalbwertsbreite und die komplexwertige Voigt-Funktion $W(x, y)$ definiert als

$$\begin{aligned}
W(x, y) &= \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{(x + iy) - t} dt \\
&= K(x, y) + iL(x, y)
\end{aligned}
\tag{Gl. (28)}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{aligned}
x &= \sqrt{\ln 2} \frac{v - v_0}{\gamma_D} \\
y &= \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_D}
\end{aligned}
\tag{Gl. (29)}$$

Im Bereich niedriger Drücke ($y \rightarrow 0$) geht diese Darstellung in die gaußförmige Dopplerformfunktion über und beschreibt im Bereich hoher Drücke ($y \rightarrow \infty$) das Lorentzprofil. Eine analytische Näherung der Voigt-Funktion für den atmosphärischen Druckbereich wird in Whiting [73] mit den folgenden Abkürzungen

$$\begin{aligned}
\gamma_V &= 0.5346 \cdot \gamma_L + \sqrt{0.2166 \gamma_L^2 + \gamma_D^2} \\
l_V &= \frac{\gamma_L}{\gamma_V} \\
l_{\phi_V} &= \frac{1}{\gamma_V (1.065 + 0.477 l_V + 0.054 l_V^2)} \\
dn_{\gamma_V} &= \frac{|v - v_0|}{\gamma_V}
\end{aligned}
\tag{Gl. (30)}$$

zu

$$\phi_V = l_{\phi_V} \cdot \left[\begin{aligned} &(1 - l_V) e^{-2.722 dn_{\gamma_V}^2} + \frac{1}{1 + 4 dn_{\gamma_V}^2} \\ &+ 0.016 l_V (1 - l_V) \cdot \left(e^{-0.4 \cdot dn_{\gamma_V}^{2.25}} - \frac{10}{10 + dn_{\gamma_V}^{2.25}} \right) \end{aligned} \right]
\tag{Gl. (31)}$$

angegeben.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der Darstellung Gl. (31) die direkte numerische Lösung von Gl. (27) in die bestehende LabView-Auswerteroutine integriert und kann parallel zu Gl. (31) verwendet werden[74]. Die numerische Berechnungsvorschrift hebt dabei die durch die Näherung verursachte Beschränkung auf einen bestimmten Druckbereich auf und gestattet darüber hinaus die Implementation einer Berechnungsvorschrift für das Rautian-Profil.

Galatry- und Rautian-Formfunktion

In vielen Anwendungen unter atmosphärische Bedingungen ist die Verwendung der Voigt-Profilfunktion ohne Einschränkung hinsichtlich der erzielbaren Genauigkeit gerechtfertigt, jedoch können in sehr hochauflösenden TDLAS-Experimenten Abweichungen der gemessenen Formfunktion von der theoretisch angenommenen gefunden werden [75,76]. Dies äußert sich durch eine Abweichung der Linienbreite im Bereich von $\pm 1\%$ und des Maximalwertes der Absorptionslinienstruktur von bis zu 10%. So ist mit den oben erwähnten Modellen der Voigtfunktion beispielsweise die Erklärung einer druckabhängigen Linienverschiebung im Bereich von $10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$, der Effekt des „Dicke-Narrowing“ [77] und das Auftreten asymmetrischer Linienformen nicht erklärbar. Der Effekt des Dicke-Narrowing zeigt sich speziell bei Messungen unter reduzierten Drücken im Bereich unterhalb 50 mbar. Bei TDLAS-Konzentrationsmessungen deren Signal/Rausch-

Verhältnis entsprechend hoch ist, können diese Effekte auch unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen gut beobachtet werden

Die notwendige Korrektur des Linienmodells erreicht man mit der Einführung von Modellen, die neben den zustandsändernden Stößen eine Änderung der Geschwindigkeitsverteilung durch elastische Stöße zulassen. Unter der Annahme der statistischen Unabhängigkeit der beiden Stoßprozesse, lässt sich die den Stoß beschreibende Formfunktion mit Hilfe des Galatry-Modells beschreiben [78]. Im Falle harter Stöße im Billard-Modell sind die Geschwindigkeiten des Absorbermoleküls vor und nach dem Stoß vollständig unkorreliert, so dass jeder Stoß zu einer neuen Gleichgewichtsverteilung der Geschwindigkeit führt. Dieser Fall liegt insbesondere dann vor, wenn Stoßpartner mit relativ großer Masse an den Wechselwirkungsprozessen beteiligt sind. Die Linienform ergibt sich dann durch das Rautian-Profil [79] und kann mittels der in Gl. (28) definierten komplexen Wahrscheinlichkeitsfunktion über

$$\phi_R = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{2\sqrt{\ln 2}}{\Delta \nu_D} \operatorname{Re} \left[\frac{W(x + i(y + z))}{1 - \sqrt{\pi} \cdot z \cdot W(x + i(y + z))} \right] \quad \text{Gl. (32)}$$

mit dem dimensionslosen Parameter $z = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\beta}{\Delta \nu_D}$ und dem druckabhängigen Einengungsparameter β beschrieben werden. Darüber hinaus existiert noch eine Vielzahl an unterschiedlichen Stoßprozessen, die jeweils auf verschiedene Absorptionslinienprofile [80-84] führen. Dabei lassen sich die Unterschiede der einzelnen Stoßprozesse allerdings nur bei spektroskopischen Untersuchungen unterhalb des atmosphärischen Drucks identifizieren, so dass hier nicht näher darauf eingegangen wird.

2.3. Direkte Absorptionsspektroskopie

2.3.1. Lambert-Beer'sches Gesetz

Das Konzept der Konzentrationsbestimmung mittels der TDLAS basiert auf dem Lambert-Beer'schen Absorptionsgesetz. Darin wird ausgesagt, dass unter nicht-sättigenden optischen Bedingungen, d.h. die Strahlungsabsorption nicht von der Besetzungsverteilung der einzelnen Energielevel beeinflusst ist. Die Abschwächung der Strahlungsintensität $I(\nu)$ einer bestimmten Wellenzahl ν innerhalb eines homogenen Gasvolumens entlang der Absorptionsstrecke dl erfolgt dann nach

$$dI = -\alpha_{ik} I(\nu) dl \quad \text{Gl. (33)}$$

$\alpha_{ik} [\text{cm}^{-1}]$ steht hier für den Absorptionskoeffizient des Überganges zwischen den einzelnen Molekülzuständen $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$. Dieser ist über die Relation

$$\alpha_{ik} = \sigma_{ik}(\nu) \left[N_i - \frac{g_i}{g_k} N_k \right] \quad \text{Gl. (34)}$$

mit den Besetzungsdichten der unteren bzw. oberen Energiezustände N_i , N_k sowie deren Entartungsfaktoren (statistisches Gewicht) g_i , g_k und dem optischen Wirkungsquerschnitt $\sigma_{ik} [\text{cm}^2]$ des absorbierenden Moleküls verknüpft. Für den Fall $N_k \ll N_i$ reduziert sich diese Gleichung auf

$$\alpha_{ik} = \sigma_{ik} N_i \quad \text{Gl. (35)}$$

Im Allgemeinen sind diese Zustände mehrfach entartet. Durch Integration von Gl. (33) und Verwendung von Gl. (35) erhält man

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\sigma(\nu) \cdot N \cdot L) \quad \text{Gl. (36)}$$

Mit der Absorberzahldichte N . Der Absorptionsquerschnitt $\sigma(\nu)$ eines einzelnen ausgewählten Übergangs ist dabei stark wellenlängenabhängig und kann in der Umgebung der zentralen Übergangsfrequenz ν_0 [cm^{-1}] als Produkt der integrierten temperaturabhängigen Linienstärke $S(T)$ und einer normierten Formfunktion des Überganges $\phi(\nu - \nu_0)$ geschrieben werden. Die Formfunktion ist dabei auf den Flächeninhalt Eins normiert, so dass gilt

$$\int_{-\infty}^{\infty} \phi(\nu - \nu_0) d\nu = 1 \quad \text{Gl. (37)}$$

Somit wird eine einzelne Absorptionslinie zum einen durch die druckunabhängige integrierte Linienstärke $S(T)$, zum anderen durch die Formfunktion $\phi(\nu - \nu_0)$ beschrieben. Die analytische Darstellung von ϕ hängt dabei von den im Gas ablaufenden Stoßmechanismen ab und kann nicht immer geschlossen dargestellt werden.

Mit den oben dargestellten Größen lässt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz in der erweiterten Form

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L) \quad \text{Gl. (38)}$$

schreiben, woraus sich bei Kenntnis der wellenlängenabhängigen Ausgangsintensität $I_0(\nu)$ die Absorberzahldichte N ermitteln lässt. Eine für die Messung der Gaskonzentration wichtige Größe wird durch den Exponenten in Gl. (38), der Optischen Dichte $OD(\nu)$, beschreiben. Diese ist, abhängig von der gewählten Basis des Logarithmus, definiert als

$$\begin{aligned} OD_{10}(\nu) &\stackrel{\text{Def}}{=} -\lg \frac{I}{I_0} = \frac{S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L}{\ln 10} \text{ bzw.} \\ OD_e(\nu) &\stackrel{\text{Def}}{=} -\ln \frac{I}{I_0} = S(T) \cdot \phi(\nu - \nu_0) \cdot N \cdot L \end{aligned} \quad \text{Gl. (39)}$$

In der vorliegenden Arbeit wird konsequent die Optische Dichte zum natürlichen Logarithmus verwendet und mit OD bezeichnet. Das Verhältnis der nach Durchquerung des Messvolumens detektierten Intensität $I(\nu)$ und Ausgangsintensität $I_0(\nu)$ ergibt die Transmission T und Absorption A über

$$T = \frac{I}{I_0} \quad \text{und} \quad A = 1 - T \quad \text{Gl. (40)}$$

Um eine kalibrationsfreie Konzentrationsbestimmung mittels Gl. (38) durchführen zu können, muss das spektrale Profil der Absorptionslinienstruktur abgetastet werden. Dies erreicht man durch eine kontinuierliche Änderung der Emissionswellenlänge des verwendeten Lasers. Nach Integration über die Wellenlänge lässt sich somit die Absorberzahldichte anhand ihrer Proportionalität zur Linienfläche anhand

$$N = -\frac{1}{S(T) \cdot L} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\nu(t))}{I_0(\nu(t))} d\nu \quad \text{Gl. (41)}$$

bestimmen. Da messtechnisch bedingt, eine Abtastung der Linienform über eine zeitliche Veränderung der Emissionswellenlänge geschieht, muss den speziellen Eigenschaften der verwendeten Diodenlaser Rechnung getragen werden. Da die Frequenzänderung des La-

sers nichtlinear mit der Änderung des Induktionsstroms verknüpft ist, muss eine Konversion zwischen dem Zeitregime (zeitliche Änderung der Laserstromstärke) und aus der Strommodulation resultierenden Wellenlängenänderung (spektrales Regime) erfolgen. Diese Korrektur ist für eine präzise Konzentrationsbestimmung unverzichtbar, da bei Vernachlässigung dieses Effektes Fehler in der Größenordnung von 30% auftreten können. Somit führt die korrigierte Form von Gl. (41) auf den Ausdruck

$$N = -\frac{1}{S(T) \cdot L} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\nu(t))}{I_0(\nu(t))} \frac{\partial \nu}{\partial t} d\nu \quad \text{Gl. (42)}$$

mit dem wellenlängenabhängigen dynamischen Tuningkoeffizienten $\partial \nu / \partial t$. Mit Hilfe des idealen Gasgesetzes lässt sich bei Kenntnis des im Messvolumen vorherrschenden Gesamtdrucks p , der aktuellen Temperatur T , der integrierten Linienstärke des Übergangs $S(T)$ und der Absorptionslänge L die Volumenkonzentration eines Absorbers c zu

$$c = -\frac{k \cdot T}{S(T) \cdot L \cdot p} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{I(\nu(t))}{I_0(\nu(t))} \frac{\partial \nu}{\partial t} d\nu \quad \text{Gl. (43)}$$

ermitteln. Die besondere Bedeutung der mittels Gl. (43) durchführbaren Konzentrationsbestimmung erkennt man wenn man beachtet, dass sämtliche vorkommenden Parameter entweder direkt vermessen werden können oder, wie für $S(T)$ erforderlich, in Datenbanken tabelliert sind. Da sich dabei nicht auf einen bekannten Referenzwert bezogen werden muss, erlaubt diese Messtechnik eine hochselektive, kalibrationsfreie Konzentrationsbestimmung des Absorbergases.

2.3.2. Diodenlaser

Die ersten theoretisch basierten Arbeiten über stimulierte Emission stammen aus dem Jahr 1917 von Albert Einstein. Mit dieser Arbeit wurde die Grundlage einer Technologie geschaffen, deren Tragweite bis zum heutigen Tag nur schwer abgeschätzt werden kann. 1957 konnte diese stimulierte Emission erstmals von Ch. Townes am damals noch MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation) genannten Aufbau beobachtet werden. 1960 wurde von Maiman der erste Rubin-Festkörperlaser in Betrieb genommen [85]. Die kurz darauf auf der Basis von GaAs entwickelten Halbleiterlaser stellen einen Meilenstein in der weiteren Entwicklung der Lasertechnik dar. Obwohl die damals verfügbaren Systeme nur gepulst und unter gekühlten Bedingungen funktionierten, erkannte man das Potential dieser neuartigen Technik für spektroskopische Anwendungen, so dass die ersten kontinuierlich bei Raumtemperatur im Infrarot emittierenden In-Ga-Halbleiterlaser 1970 zur Verfügung standen. Durch die Fortschritte in der Halbleitertechnologie, den Fertigungsprozessen und der im Bereich der Telekommunikation, Unterhaltungselektronik und Medizintechnik in hoher Stückzahl benötigten Halbleiterdiodenlaser, ist diese Art des Lasers heute ein Baustein des täglichen Lebens.

Halbleiterlaser sind für spektroskopische Anwendungen in mehrerlei Hinsicht besonders interessant, da sie hohen differentiellen Wirkungsgrad, d.h. die direkte Umwandlung von elektrischem Strom in Licht mit einem Wirkungsgrad im Bereich von 50% besitzen und im Dauerbetrieb eine Lebensdauer von bis zu 10000 Stunden erzielen. Zudem sind Halbleiterlaser äußerst kompakt und weisen reine Chipabmessungen im Bereich von 100µm auf. Diese kompakte und gewichtsparende Bauweise gestattet es beispielsweise, diodenlaserbasierte Systeme auf interplanetaren Missionen zur Konzentrationsbestimmung in der Marsatmosphäre einzusetzen [32].

Halbleiterlaser kennzeichnen sich durch den Laserübergang zwischen quasikontinuierlichen Energieverteilungen, den Energiebändern aus. Im Gegensatz dazu benutzen die meisten anderen Laser diskrete energetische Übergänge zwischen molekularen oder atomaren Niveaus. Im Halbleiterlaser wird zwischem dem Leitungs- und dem Valenzband unterschieden, die durch eine materialabhängige Energielücke E_g , den Gap, getrennt sind.

Innerhalb der einzelnen Bänder liefert die Fermi-Dirac-Statistik einen Ausdruck für die Besetzungswahrscheinlichkeit der Energiezustände E über

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - F) / kT)} \quad \text{Gl. (44)}$$

mit der Fermienergie F , der Boltzmannkonstante k und der Temperatur T . Bei einer Temperatur von $T = 0 \text{ K}$ bildet die Fermiverteilung eine scharfe Trenngrenze zwischen voll besetzten und unbesetzten Energiezuständen, die sich in einem nicht entarteten Halbleiter genau bei halbem Energieabstand zwischen Leitungs- und Valenzband befindet. Bei einer Temperatur $T = 0 \text{ K}$ befinden sich alle Elektronen innerhalb des Valenzbandes, während das Leitungsband keine Elektronen enthält und sich der Halbleiter somit wie ein Isolator verhält. Bei Temperaturen über dem absoluten Nullpunkt weicht diese Besetzungskante auf und erzeugt somit einen temperaturabhängigen energetischen Überlappungsbereich zwischen Valenz- und Leitungsband. Die benötigte Besetzungsinversion zwischen leitungs- und Valenzband erhält man durch pumpen von Elektronen aus dem Valenz- in das Leitungsband, die nach kurzer Zeit (10^{-13} s) in die energetisch tiefsten Zustände des Leitungsbandes fallen und die Löcher im Valenzband an die energetisch höchsten Positionen gebracht werden.

Die Erzeugung einer Besetzungsinversion in Halbleitern wird dabei durch optisches Pumpen, Elektronenbeschuss oder Injektion von Minoritätsladungen über einen p-n Übergang erfolgen. Der letztgenannte Vorgang findet bei den in dieser Arbeit verwendeten Diodenlasern Verwendung.

Durch Dotierung eines Basismaterials mit Fremdatomen anderer Wertigkeit lassen sich zusätzliche Elektronen (n-Dotierung) oder Löcher (p-Dotierung) in die Basistruktur des Lasers einbringen, wobei die Gesamtladungsneutralität des Materials beibehalten wird. Durch Kontaktierung dieser Flächen erhält man einen p-n Übergang, der dem Grundaufbau einer Laserdiode entspricht. An der entstandenen Grenzfläche diffundieren Elektronen in den p-dotierten Bereich und Löcher in den n-dotierten Bereich ein, bis dieser Prozess durch Aufbau eines Gegenfeldes zum Erliegen kommt. Dieser Vorgang entspricht einer Angleichung der Fermi-Energieniveaus in den unterschiedlich dotierten Bereichen und damit einer Verschiebung der Energiebänder. Durch eine in Durchlassrichtung geschaltete Spannung V fließt ein Elektronen- bzw. Löcherstrom durch den p-n Übergang und bewirkt eine Verschiebung des Fermi-Energieniveaus der n-Region gegenüber dem Fermi-Energieniveau der p-Region um den Energiebetrag $e \cdot V$. Dadurch entsteht im Übergangsbereich eine schmale aktive Zone, die durch die Existenz von Elektronen im Leitungsband und Löchern im Valenzband gekennzeichnet ist und damit eine Besetzungsinversion erzeugt. Diese Besetzungsinversion muss innerhalb eines optischen Resonators eingebracht sein, wobei man sich bei Diodenlasern die Grenzflächen des Halbleitermaterials zunutze macht. Diese Grenzflächen sind senkrecht zum p-n-Übergang ausgerichtet und besitzen, durch den großen Brechungsindexsprung an der Materialkante, eine hohe Reflektivität der Endflächen was eine zusätzliche Verspiegelung nicht notwendigerweise erfordert. Die in diesen Lasertypen notwendige hohe Schwellstromdichte verbietet allerdings einen Betrieb bei Raumtemperatur. Dieser erfordert eine aus den Kühlungsanforderungen ergebende ausreichend niedrige Schwellstromdichte. Dies erreicht man durch eine Einengung der aktiven Zone und damit einer Verkleinerung der lateralen Laserstrahlausdehnung innerhalb des Resonators.

Bei den üblicherweise verwendeten *gain-geführten* Diodenlasern werden die III-IV-Schichten in Sandwichbauweise angeordnet, was zu einer Unterdrückung der Ladungsträgerdiffusion zwischen den p-n-Übergängen führt. Durch das über die Sandwichstruktur erzeugte Brechungsindexprofil bildet sich eine Lichtwellenleiterstruktur heraus, die eine Ausdehnung des Lichtfeldes unterdrückt. Dies führt zu einer Einengung der aktiven Zone in Stromflussrichtung und damit zu einer Herabsetzung der Schwellstromstärke um zwei Größenordnungen. Wird die obere Kontaktelektrode auf einen schmalen Streifen begrenzt, ergibt sich eine Begrenzung der aktiven Flächen in den Richtungen senkrecht zur

Stromflußrichtung, was durch die seitliche Führung des Pumpstromes allerdings eine nur wenig effiziente Laseremissionsleistung mit sich bringt.

Eine Effizienzverbesserung lässt sich über die *index-geführten* Diodenlaser erreichen. Dabei wird mittels eines weiteren Epitaxieschrittes neben dem Laserkanal jeweils eine Diode aus Fremdmaterial aufgebracht, wodurch der Pumpstrom gezwungen ist durch die aktive Zone hindurch zu fließen. Dieses Verfahren ermöglicht äußerst niedrige Schwellströme im Mikroamperebereich [86].

2.3.3. Diodenlasertypen

Die verfügbaren Diodenlaser lassen sich, je nach Emissionsrichtung relativ zur Schichtstruktur, in zwei Gruppen einteilen. Ist die Hauptresonatorachse senkrecht zum p-n-Übergang orientiert und wird das Licht senkrecht zur Schichtebene, also parallel zum Stromfluß emittiert, spricht man von Vertical Cavity Surface Emitting Lasers, oder VCSEL-Laserdioden. Das Resonatorprinzip dieses Lasertyps basiert auf dem Prinzip der Bragg-Reflexion. Dabei werden bestimmte Wellenlängen in das Medium zurückreflektiert und unerwünschte Wellenlängen absorbiert, wodurch sich sehr kurze Resonatordimensionen verwirklichen lassen. Da dieser Typus ursprünglich für Hochgeschwindigkeitsdatenübertragung entwickelt wurde, besaßen diese lange Zeit eine nur sehr niedrige Ausgangsleistung im Bereich $200\mu\text{W} - 1\text{mW}$, wobei niedrige Strahldivergenzen des emittierten Laserstrahls bei gleichzeitig nahezu perfekt kreisförmigen Gauß'schem Strahlprofil erzielt werden. Die neuesten Entwicklungen dieses Typs erlauben im kontinuierlichen Betrieb bei Konversionskoeffizienten von 52% Ausgangsleistungen über 3W (Laser2000, pers. Komm.). Der optisch zugängliche Wellenlängenbereich für VCSEL Dioden liegt zwischen 650nm (GaAs-Basismaterial) bis 2000nm (InP-Basismaterial).

In kantenemittierenden Laserdioden verläuft die Resonatorachse in der p-n-Ebene, wobei die Endflächen des Halbleitermaterials den Laserresonator bilden. Dieser Typ unterteilt sich in den Fabry-Perot-Typ (FP) und den Distributed-Feedback-Laser (DFB). Die FP-Lasertypen weisen im Normalfall ein für TDLAS-Messungen nicht akzeptables Emissionsmodenverhalten auf, da sie das emittierte Laserlicht auf mehrere Moden gleichzeitig verteilen. Dieses Multimode-Verhalten verbietet Konzentrationsmessungen mittels der TDLAS-Technik. Allerdings existieren auch hier seit kurzem monomodige FP-Laser mit externer Kavität, die ein modensprungfreies Abstimmverhalten aufweisen, sich allerdings noch in einem experimentellen Stadium befinden [87,88].

2.3.4. Distributed-Feedback-Diodenlaser

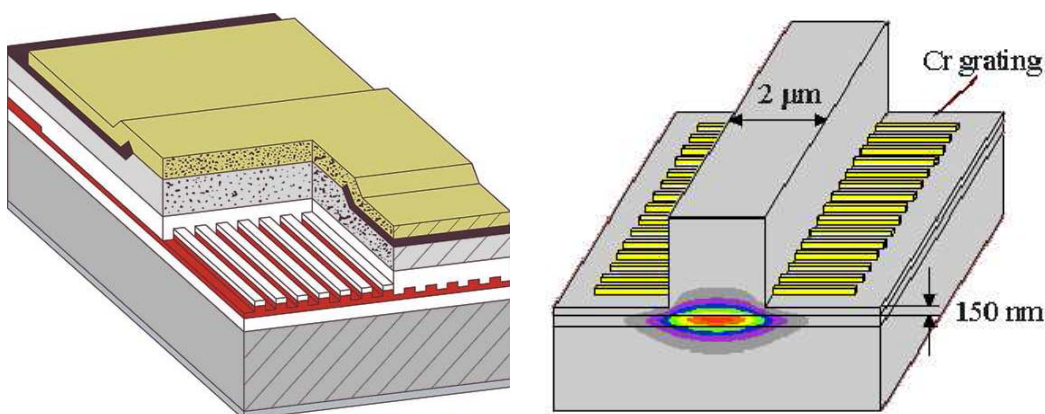


Abbildung 2.3 Darstellungen verschiedener Bautypen der Brechungsindexgitter-basierenden DFB-Diodenlaser. Die periodische Brechungsindexmodulation sorgt für eine saubere Modenselektion ohne Modensprünge. Herkömmlich hergestellte Laser (DFB) ermöglichen nur eine grobe Auswahl einer gewünschten Wellenlänge. Die neuen Verlustgitter-DFB-Laser (rechts) erreichen durch eine Kopplung des evaneszenten Lichtfeldes an die externe Gitterstruktur eine während des Produktionsprozesses weitaus präziser definierbare Emissionswellenlänge.

Im Gegensatz zu den FP-Lasern weisen DFB-Laser ein monomodiges Emissionsspektrum und modensprungfreies Abstimmverhalten auf. Dies wird durch eine periodische Brechungsindexmodulation innerhalb des Resonators erzielt, da die anschwingenden Resonatormoden in Resonanz mit dem Resonator selbst, als auch mit dem periodischen Brechungsindexgitter sein müssen. Durch den so vergrößerten Modenabstand lässt sich über einen breiten Stromabstandsbereich nur immer eine Mode verstärken, so dass unter Normalbedingungen für den Stromabstimmbereich keine Modensprünge auftreten können und der Laser sein Single-Mode-Emissionsverhalten beibehält.

Herkömmlich produzierte DFB-Laser (Abbildung 2.3, links) werden in einem Zweischritt-Epitaxie-Verfahren hergestellt. Dabei wird während des Aufwuchsprozesses ein Metallgitter in der optisch aktiven Zone eingebracht. Da die weiter nötigen Epitaxieschritte die Emissionswellenlänge des Lasers beeinflussen, ist die Herstellung eines mit einer festen Zielwellenlänge emittierenden Lasers nur unzureichend gewährleistet. Zudem müssen bei dieser Herstellungsvariante komplette Wafer mit den gleichen Spezifikationen produziert werden, was Einzelstückanschaffungen sehr kostspielig macht. Durch die Anbringung einer Metallgitterstruktur entlang einer optimierten optisch aktiven Festkörperzone nach Abschluss der Epitaxieschritte, koppelt das evaneszente Lichtfeld des Resonators an diese extern angebrachte Gitterstruktur (Abbildung 2.3, rechts). Den nicht in Resonanz mit der Gitterstruktur stehenden Lasermode wird dabei kontinuierlich Energie entzogen, so dass eine spezielle Modenselektion erfolgt. Dieser Prozess ist unabhängig vom Basismaterial des Lasers. Mit Hilfe dieses Verfahrens konnten bereits hochselektive DFB-Diodenlaser auf Basis von GaAs, InP und GaSb hergestellt werden. Durch die Basismaterialunabhängigkeit und die Anwendung der externen Gitteraufbringung nach Abschluss des Wachstumsprozesses der Waferstruktur lassen sich auch für kleine Stückzahlen kostengünstige Laser mit nahezu frei wählbaren Emissionswellenlängen herstellen.

Besonders im Bereich der Telekommunikation finden derartige Diodenlaser eine breite Verwendung, die zudem mit integrierter Kollimationslinse, optischem Isolator, Single-Mode-Faserkopplung, Monitordiode, Peltierelement zur Temperaturstabilisierung und Thermistor zur Temperaturüberwachung ausgestattet sind.

Der in dieser Arbeit verwendete Laser basiert auf einer GaInAsSb/GaSb Typ-II Laserstruktur, womit bei Raumtemperatur erstmals modensprungfreie Lasertätigkeit eines DFB-Diodenlasers bis zu einer Wellenlänge von 2843 nm erzielt werden können [89]. Da es sich bei den angesprochenen Lasern um eine neuartige Entwicklung handelt, weisen diese 2.7µm-Bautypen noch nicht die hohen Qualitätsstandards der für den Massenmarkt hergestellten DFB-Diodenlaser auf. Zudem ist seitens des Herstellers Nanoplus aus Kostengründen keine fasergekoppelte Bauweise des 2.7µm DFB-Lasers geplant, was speziell für H₂O-Detektion eine systematische Problematik bedeutet.

2.4. Spektroskopie des H₂O-Moleküls

2.4.1. HITRAN-Datenbank

Die Konzentrationsbestimmung des H₂O-Gehaltes im Messvolumen beruht auf den in der HITRAN04-Datenbank tabellierten spektroskopisch relevanten Molekülparametern des H₂O-Moleküls [90]. Diese stellt einen international etablierten Standard für laserspektroskopische Konzentrationsbestimmungen atmosphärischer Gase dar und enthält in der seit 2004 verfügbaren Version für $1.7 \cdot 10^6$ unterschiedliche Übergänge zu 39 verschiedenen, isotopenaufgelösten, in der Atmosphäre vorkommenden Spezies die entsprechenden molekülspezifischen Parameter. Mit Hilfe eines in einer Vorgängerarbeit [91] erstellten und in dieser Arbeit maßgeblich erweiterten Simulationsprogramms, lassen sich anhand der in dieser Datenbank enthaltenen Molekülparameter für nahezu beliebig vorgebbare experimentelle Randbedingungen die zu erwartenden Absorptionsspektren simulieren. Die für diese Arbeit notwendigen Einträge der einzelnen Niveauübergänge sind die spektrale Position, die integrierte Linienstärke bei einer Referenztemperatur von 296K (Gl. Gl. (19)), die Grundzustandsenergie des Übergangs sowie der Luft- und Eigenverbreiterungskoeffizient. Die in dieser Datenbank enthaltenen Werte stammen entweder aus direkten Ver-

messungen oder theoretischen Berechnungen und sind mit den entsprechenden Fehlergrenzen angegeben. Da die aktuelle HITRAN-Version erst seit Beginn des Jahres 2009 verfügbar war, wurden sämtliche in dieser Arbeit ermittelten Konzentrationen anhand der HITRAN04 Datenbank berechnet.

2.4.2. H₂O-Spektralbereiche

Durch seine gewinkelte Struktur weist das H₂O-Molekül starke Rotationsbanden im nahen Infrarotbereich (NIR) auf, die zusammen mit den drei möglichen Grundschwingungen ein komplexes Rotation-Schwingungs-Spektrum bilden (Abbildung 2.4). Dabei unterscheidet man zwischen der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung (ν_1 , ν_3) mit einem Bandenzentrum bei ca. 2.7 μm und der niederenergetischen Knickschwingung ν_2 bei etwa 6.3 μm . Die verschiedenen Obertonschwingungen und Kombinationsbanden zeigen dabei eine starke spektrale Überlagerung, so dass in den einzelnen Banden eine unregelmäßige, hohe Spektralliniendichte vorliegt und damit starke spektrale Überlagerungseffekte auftreten.

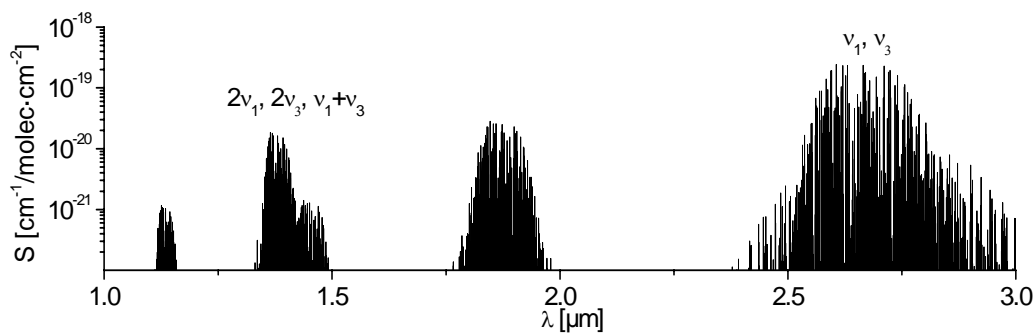


Abbildung 2.4 Absorptionsbanden des H₂O-Moleküls im Wellenlängenbereich 1.0 μm - 3.0 μm (Quelle: HITRAN04) mit den in dieser Arbeit verwendeten Bereichen der 1.4 μm - und 2.7 μm -Banden.

In der Vergangenheit wurden TDLAS-basierte H₂O-Konzentrationsmessungen hauptsächlich im Wellenlängenbereich von 1.4 μm durchgeführt. In diesem Wellenlängenbereich liegen die dort überlappenden $2\nu_1$ und $2\nu_3$ und $\nu_1+\nu_3$ Oberton- und Kombinationsbanden des H₂O-Moleküls, die mittels industriell weit verbreiteter Diodenlaser und qualitativ hochwertiger und rauscharmer Detektoren untersucht werden können. Für diesen Wellenlängenbereich sind exzellente DFB-Diodenlaser mit nur gering dämpfender Glasfaseroptik verfügbar, so dass außerhalb des eigentlichen Messvolumens liegende Absorptionsstrecken mit nur geringer systematischer Beeinflussung überbrückt werden können. Im Bereich größerer Wellenlängen von 1700 – 2100 nm schließt sich die erste Oberschwingung und das Kombinationsband $\nu_1+\nu_2$, $\nu_2+\nu_3$ des H₂O-Moleküls an, deren Linienstärken im Vergleich zu denen des bei 1.4 μm liegenden Bandes eine um etwa 1.8-fach erhöhte Linienstärke aufweisen. Bedingt durch den nur geringen Linienstärkengewinn und einer um vielfaches schlechteren Verfügbarkeit geeigneter glasfasergekoppelter Optiken und Detektoren, eignet sich dieser Spektralbereich nur bedingt für eine verbesserte H₂O-Konzentrationsuntersuchung [52].

Der Wellenlängenbereich der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingung ν_1 , ν_3 mit einer zentralen Wellenlänge von 2.7 μm , weist im Vergleich zu dem 1.4 μm -Bereich Übergänge auf, deren integrierte Linienstärken in etwa um das 20-fache erhöht sind. Der damit verbundene Gewinn an Absorptionsstärke macht es möglich, eine hochaufgelöste H₂O-Konzentrationsmessung auf sehr kurzen Distanzen im Bereich von 10 cm mit dem notwendig hohem Signal-Rausch-Verhältnis durchzuführen. Da die diesen Spektralbereich zugänglichen DFB-Diodenlaser erst seit kurzem erhältlich sind und die Fertigung kompakter optischer Komponenten für diesen Wellenlängenbereich noch nicht den Standard der 1.4 μm -Komponenten erreicht hat, sind umfangreiche Voruntersuchungen des Spektralbereichs, des Lasers und der verwendeten Optik notwendig.

3. Softwarebasierte Absorptionslinienselektion

Die Verfügbarkeit industriell gefertigter DFB-Diodenlaser mit nahezu frei wählbarer Emissionswellenlänge [^{92,93}], ermöglicht TDLAS-Konzentrationsmessungen in speziell ausgewählten, engen Spektralbereichen. Die im Fertigungsprozess erreichte Wellenlängenselektivität des produzierten Lasers ermöglicht dabei die Wahl einer Zielwellenlänge mit einer Abweichung unterhalb 0.5nm. Dies erlaubt es, ausgesuchte Absorptionslinien in breiten Wellenlängenbanden von 1.4 μ m, 2.3 μ m und 2.7 μ m zur Konzentrationsmessung zu verwenden.

Allerdings zeigt schon die schiere Anzahl der potentiell verwendbaren ~ 35.000 H₂O-Absorptionslinien im Bereich des nahen Infrarot (NIR) von 800nm – 3000nm die Selektionsproblematik geeigneter Absorptionslinien.

Hierbei fehlte es in erster Linie an der Kenntnis geeigneter Absorptionslinien zur räumlich aufgelösten H₂O - Konzentrationsbestimmung mittels der TDLAS, wobei für eine hochaufgelöste Konzentrationsmessung die Verwendung einer geeigneten Absorptionslinie der H₂O Rotations-Schwingungsübergänge von zentraler Bedeutung ist.

3.1. Auswahl optimaler Absorptionslinien für TDLAS-Messungen

Selbst bei Beschränkung auf den Bereich der Absorptionslinien der H₂O- ν_1 , ν_3 Grundschwingungsbanden zwischen 2.4 μ m – 3.5 μ m stehen 6585 unterschiedliche Absorptionslinien zur Auswahl. Diese Übergänge unterscheiden sich durch ihre spektrale absolute Position im Spektrum, durch ihr Temperatur- und Druckverbreiterungsverhalten sowie durch ihre relative spektrale Lage zueinander. Zusätzlich spielt bei Anwendung der TDLAS die Verwendung geeigneter, optimaler Detektoren bzw. die Kombination hoher Linienstärken bei geringem Detektorrauschen eine wichtige Rolle.

Im speziellen werden unterschiedliche Anforderungen an eine optimal geeignete Absorptionslinie gestellt.

- **Absorptionsstärke**

Die Größenordnung der durch den Übergang verursachten maximalen Laserabsorption muss sich innerhalb eines bestimmten Bandes bewegen. Da für räumlich aufgelöste Messungen auf kleinen Skalen ein hohes Signal/Rausch-Verhältnis in der Größenordnung 10^4 wünschenswert ist, muss die Maximale optische Dichte des Überganges unter den gegebenen experimentellen Bedingungen eine Mindeststärke von 10^{-1} OD aufweisen. Dies geschieht unter der Annahme, dass bei Verwendung geeigneter Detektoren und unter optimaler Detektorjustage ein Signalrauschen in der Größenordnung von 10^{-5} OD erreicht werden kann [⁴⁰]. Im Gegenzug bewirkt der exponentielle Charakter des Lambert-Beerschen Gesetzes Gl. (38) und die daraus folgende Sättigung der Absorption bzw. Transmission bei Übergängen hoher Linienstärke unter Umständen Empfindlichkeitsverluste. In diesem Fall bewirken selbst starke Konzentrationsänderungen nur minimale Absorptionsänderungen.

- **Temperaturstabilität**

Der bei der laserbasierten Konzentrationsmessung ermittelte Wert ist eine sichtlinienintegrierte Konzentration entlang des Laserstrahls. Anhand des Lambert-Beerschen Gesetzes ist eine präzise Konzentrationsbestimmung nur bei Kenntnis der temperaturabhängigen Linienstärke $S(T)$ und damit einer präzisen Temperaturmessung möglich. Zum einen wirkt sich eine falsch bestimmte Absoluttemperatur auf die berechnete, temperaturabhängige Linienstärke und damit auf die Genauigkeit der gemessenen Absolutkonzentration aus. Zum anderen stellen unbekannte Temperaturgradienten entlang des Strahlenganges eine große Schwierigkeit dar. Da der Faktor $S(T)/T$ linear in (Gl. (43)) einfließt, muss für tempera-

turstabile Konzentrationsmessungen eine möglichst geringe Temperaturvariabilität dieses Ausdrucks gewährleisten sein.

- **Druckverbreiterung**

Druckinduzierte Verbreiterungseffekte der Absorptionslinienstruktur [78] bewirken bei heterogenem Druckverlauf entlang des Laserstrahls eine variable Verbreiterung der Absorptionslinie. Diese Druckvariationen können bereits bei geringen Schwankungen nicht näher quantifizierbare Auswirkungen auf die sichtlinienintegrierte Struktur der Absorptionslinie zeigen. Da die Konzentrationen aus den sichtlinienintegrierten Absorptionslinienstrukturen mittels eines angefitteten Absorptionslinienmodells bestimmt werden, beeinflussen diese Überlagerungen die erzielbare Genauigkeit der Messung. Unter atmosphärischen Bedingungen, wie sie in den Konzentrationsmessungen am Pflanzenblatt vorliegen, treten entlang des Laserstrahls nur Druckvariationen von ~ 1 mbar auf. Dies entspricht einer Schwankung im Subprozentbereich des atmosphärischen Hintergrunds, wodurch der Druckverlauf als konstant angenommen werden kann.

- **Querbeeinflussung**

Der spektrale Abstand der ausgewählten Zielspezies-Absorptionslinie zu benachbarten Übergängen sollte möglichst groß gewählt werden. Besonders spektral eng benachbarten Absorptionslinien können durch die Fitroutinen oft nicht mehr separiert werden und beeinflussen daher die erzielbare Absolutgenauigkeit. Dabei ist zu beachten, dass der Begriff des relativen spektralen Abstandes auf die Umgebungsbedingungen des Experiments bezogen werden muss.

- **Querbeeinflussung durch Fremdspezies**

Zusätzlich zur spektralen Beeinflussung durch die Zielspezies, ergeben sich Einflüsse durch andere IR-aktive Spezies in der Gasmatrix. Eine Korrektur dieser Querbeeinflussung gestaltet sich, gerade da deren Konzentrationen unbekannt sind, als schwierig.

- **Detektorcharakteristika**

Letztendlich muss auf die unterschiedlichen Detektorcharakteristika Rücksicht genommen werden. Oft ergeben sich Probleme durch wellenlängen- und betriebs-temperaturabhängige Rauscheigenschaften unterschiedlicher Detektoren. Hier bereiten insbesondere im Bereich der Detektor-Cut-Off-Wellenlänge liegende Absorptionslinien Probleme.

Allein die Anzahl der in Frage kommenden Absorptionslinien, der damit verbundenen Vielzahl zu berücksichtigender Parameter für Druck, Temperatur, deren zeitlich und räumlicher Variabilität und Einflüsse auf jede Einzellinie und Berücksichtigung der Detektorcharakteristika, gestaltet die Suche nach einer optimalen Absorptionslinie bisher zeitaufwendig und subjektiv. So berücksichtigen in der Literatur beschriebene Verfahren zwar den spektralen Abstand der Linien zueinander, vernachlässigen jedoch eine quantitative Analyse der Querbeeinflussung der Absorptionslinienstrukturen zueinander [50,94]. Auch die Problematik einer geeigneten Kombination von Absorptionslinienauswahl und Detektoreigenschaften wurde bisher nicht beachtet.

Die dargestellten Nachteile erfordern ein erweitertes Planungsverfahren bei der Konstruktion neuer, auf die experimentellen Randbedingungen abgestimmter Spektrometer. Um Fehlinvestitionen zu vermeiden, spielt dies besonders bei Erschließung neuer Wellenlängen eine große Rolle.

Dies alles erforderte die Entwicklung einer PC-basierten Selektionssoftware um die Einflüsse aller beschriebenen Parameter in eine geeignete Absorptionslinienauswahl einfließen zu lassen. Dabei stand die Einführung nachvollziehbarer und physikalisch basierter Selektionskriterien im Vordergrund.

Um eine Selektion nach experimentell vorgegebenen Randbedingungen durchzuführen, ist die Kenntnis eines spektral hoch aufgelösten Absorptionsspektrums nötig. Dieses muss die einzelnen Absorptionsstrukturen der Rotations-Schwingungsübergänge mit einer spektralen Auflösung von bis zu 10^{-4} cm^{-1} beschreiben können. Diese Anforderung resultiert zum einen aus dem schmalen Emissionsspektrum des DFB-Lasers, zum anderen

aus der Anzahl der aufgenommenen Datenpunkte für eine einzelne Laserstrommodulationsrampe.

Dabei wurde auf die HITRAN04-Datenbank [90] zurückgegriffen. Diese enthält für eine Vielzahl an Absorptionslinien der atmosphärisch relevanten Gase im Bereich $0.000001 \text{ cm}^{-1} - 1125232 \text{ cm}^{-1}$ die zur Berechnung der Absorptionsstruktur benötigten Molekülparameter. Die wichtigsten für eine Berechnung der Absorptionslinienstruktur sind die Linienstärke $S(T)$, spektrale Position des Übergangs ν , Grundzustandsenergie E' , Zustandssumme $Q(T)$, Eigen- und Fremdverbreiterungskoeffizienten [95]. Zusätzlich zu diesen Informationen sind für die einzelnen Parameter die Fehlergrenzen und entsprechenden Literaturquellen angegeben. Basierend auf einer bereits existierenden Software zur Berechnung der Absorptionsstrukturen [91] wurden verschiedene LabView-Routinen zur optimalen Absorptionslinienauswahl entwickelt.

3.1.1. Kombinierte Detektions- und Temperaturselektion

Zweifelsohne spielt eine ausreichende Absorptionsfähigkeit eines Übergangs eine maßgebliche Rolle im Rahmen der Linienselektion zur Spektrometeroptimierung. Diese muss sich innerhalb eines Bandes bewegen, in dem weder konzentrationsbedingte Sättigung (hohe Konzentrationen) noch Rauscheffekte des Detektors (bei niedrigen Konzentrationen) eine Rolle spielen. Dabei ist die durch Absorptionsstärke und Detektorcharakteristik verknüpfte Detektierbarkeit eine Größe, die in Absorptionsselektionen analog zur reinen Absorptionsstärke verwendet werden kann. Die nur Absorptionsstärken berücksichtigende Selektion ist daher als einfacher Spezialfall ohne Detektoreinfluss anzusehen.

Im Folgenden wurde bei der Berechnung der maximalen Absorptionsstärke im Zentrum der einzelnen Linien die durchschnittlich erwarteten Umgebungsbedingungen für H_2O -Konzentration in Blattnähe, Druck, Temperatur, deren erwartete Schwankungsbreite und Absorptionslänge gewählt.

Absorptionsstärke und Detektivität

Unabhängig von den physikalischen Linienparametern und Randbedingungen im Messvolumen, sind die instrumentellen Bestandteile eines Spektrometers ein wichtiger Punkt der optimalen Konfiguration des Messaufbaus. Eine besondere Rolle fällt dabei den Rauscheigenschaften der verwendeten Detektoren und deren Abmessungen zu. Bei der Beschreibung der Rauschcharakteristika eines Detektors, findet häufig die Größe $D^*(\lambda)$ Verwendung. Diese ist direkt mit der „Noise-Equivalent Power“ (NEP) über

$$D^*(\lambda) = \frac{1}{\text{NEP}} \quad [D^*] = \text{cm} \cdot \text{Hz}^{0.5} \cdot \text{W}^{-1} \quad \text{Gl. (45)}$$

verknüpft. Die NEP ist als die mittlere benötigte monochromatische Leistung definiert, um ein Signal/Rausch-Verhältnis von 1 zu erzeugen. Dabei ist D^* zusätzlich eine Funktion der Detektorabmessungen, der Betriebstemperatur und der elektrischen Bandbreite [96]. Die Wahl eines geeigneten Detektors zur Analyse geringer Konzentrationsunterschiede auf kurzen Wegstrecken hängt somit nicht nur von der Absorptionsstärke einer Linie sondern auch stark von der Wahl des Detektors und dessen D^* Verlaufs ab. Besonders bei niedrigen Laserleistungen oder starkem Detektorrauschen spielt eine derartige Betrachtung eine große Rolle. Insbesondere bei der Verwendung bisher nur unzureichend bekannter Detektoren, müssen derartige Effekte berücksichtigt werden.

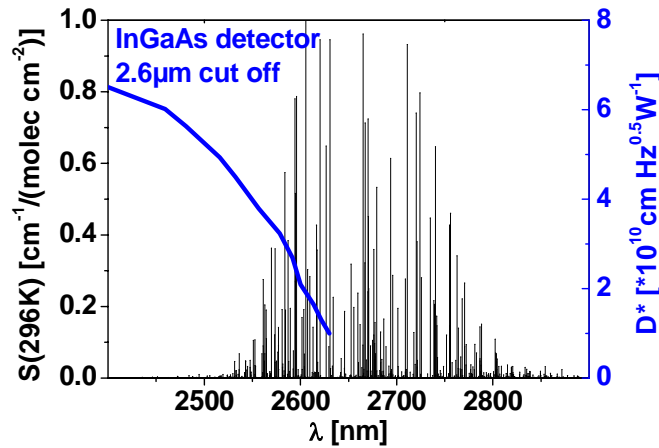


Abbildung 3.1: Linienstärken im Bereich der ν_1 , ν_3 Grundschiwingung und Rauschcharakteristik D^* eines typischen double-extended InGaAs-Detektors

Gerade die Verwendung von double-extended InGaAs Detektoren, die eine Cut-Off-Wellenlänge im Bereich von $2.6\mu\text{m}$ aufweisen, kann sich im Wellenlängenbereich jenseits $2.6\mu\text{m}$ als Fehlentscheidung herausstellen. Die Cut-Off-Wellenlänge dieser Detektoren, welche den typischen, steilen Abfall der Sensitivität hin zu größeren Wellenlängen aufweist, verbietet Konzentrationsmessungen bei größeren Wellenlängen in diesem Wellenlängenbereich. In diesem Fall würde das Dunkelrauschen des Detektors das Absorptionssignal maskieren.

Bei der Verwendung gekühlter Detektoren ist man zusätzlich der Problematik einer Flankenverschiebung des Cut-Off-Bereichs hin zu kürzeren Wellenlängen ausgesetzt. Bei einer Detektortemperatur von -40°C kann diese Verschiebung bis zu 50nm im Vergleich zu Raumtemperaturbetrieb betragen [97].

Um eine Kombination aus starker Absorptionseigenschaften bei niedrigem Detektor-Rauschverhalten zu gewährleisten, wurde die Detektierbarkeit einer Absorptionslinie $\text{Det}(\lambda_{\text{Linie}})$ zu

$$\text{Det}(\lambda_{\text{Linie}}) = D^*(\lambda_{\text{Linie}}) \cdot \text{OD}(\lambda_{\text{Linie}}) \quad \text{Gl. (46)}$$

definiert. Da eine Erhöhung des Rauschlevels das durch größere Absorption erzielbare Signal-Rausch-Verhältnis kompensieren kann, stellt diese Kombination eine effektive Möglichkeit dar, verschiedene Linien-Detektor-Kombinationen eines Spektrums über einen weiten Wellenlängenbereich zu vergleichen. Analog zur Rauschcharakteristik eines Detektors lässt sich unter Verwendung der Detektorsensitivität und der Konversion einfallender Lichtleistung in elektrische Leistung die Detektorsignal-Absorptionsstärke-Charakteristik definieren. Aufgrund der direkten Korrelation der Detektorsensitivität und des D^* -Verlaufs [96] sind beide Selektionskriterien gleichbedeutend und unterscheiden sich nur in ihren Einheiten.

Temperaturstabilität

Bei der Analyse der Temperaturstabilität einer Absorptionslinie stellt sich die Schwierigkeit, dass jeder Übergang ein individuelles Temperaturverhalten aufweist. Diese Temperaturabhängigkeit hängt in erster Linie von der Übergangsfrequenz, der Grundzustandsenergie des Überganges E' und der Zustandssumme ab. Die Grundzustandsenergie bestimmt die Besetzungsverteilung im thermodynamischen Gleichgewicht als Funktion der Temperatur und beeinflusst somit das Temperaturverhalten eines bestimmten Überganges. Um auch hier einen Vergleich unterschiedlicher Absorptionslinien und den Einfluss der Temperaturschwankungen im Experiment quantifizieren zu können, reicht eine Analyse und Selektion nur anhand der Grundzustandsenergien nicht aus. Da die gemessene Absorberzahldichte bzw. der Volumenanteil eine reziproke Funktion von $S(T)$ bzw.

$S(T)/T$ ist (Gl. (42), Gl. (43)), muss im Vorfeld des Experiments eine Entscheidung darüber getroffen werden, welche Kenngröße ermittelt werden möchte. Dies äußert sich in einer veränderten Lage des Funktionsmaximums von $S(T)/T$ im Vergleich zur Maximumlage von $S(T)$. Damit geht eine verschobenen minimalen Temperatursensitivität hinsichtlich der absoluten Größe und entsprechender Temperatur einher (Abbildung 3.2).

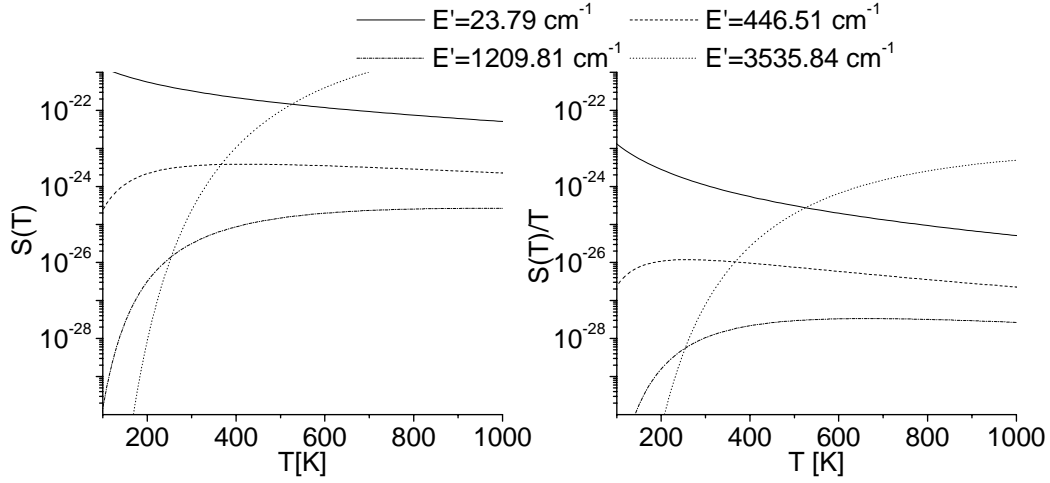


Abbildung 3.2: Temperaturabhängige Linienstärken ausgewählter H_2O -Absorptionslinien des ν_1 - ν_3 -Bereichs. Dargestellt sind die Verläufe von $S(T)$ zur Bestimmung der Absorberzahldichte (links) und $S(T)/T$ (rechts) zur Bestimmung von Mischungsverhältnissen.

Durch unbekannte räumliche und zeitliche Temperaturschwankungen im Experiment tritt somit eine temperaturbedingte Schwankung der Linienstärke auf, deren Kenntnis allerdings für eine präzise und absolute Konzentrationsmessung unbedingt nötig ist. Bei konstantem Temperaturverlauf entlang des Laserstrahls können zeitliche Temperaturschwankungen durch eine entsprechend ausgelegte Temperaturmessung berücksichtigt werden. Allerdings stellen absolute Temperaturbestimmungen mit einer Ungenauigkeit von 1% einen nicht zu unterschätzenden Aufwand dar. Hier muss auf die Verwendung kalibrierter oder an geeichten Thermometern abgeglichener Sonden zurückgegriffen werden.

Weitaus schwieriger zu behandeln, sind Temperaturgradienten entlang des Lichtweges im Experiment. Da räumlich heterogene Temperaturverteilungen nur unter erhöhtem experimentellem Aufwand mit ausreichender Genauigkeit bestimmt werden können, ist man auf punktweise Temperaturmessungen an ausgewählten Stellen angewiesen. Bedingt durch den sichtlinienintegrierenden Charakter der TDLAS-Spektroskopie setzt sich bei vorhandenem Temperaturgradienten das detektierte Absorptionsspektrum aus einer Überlagerung der unterschiedlich beeinflussten Spektrenanteile zusammen. Da die an die Messdaten angefüttete Modellfunktion dies nicht berücksichtigen kann, würden sich selbst bei konstantem Konzentrationsverlauf systematische Fehler in der Anpassung des verwendeten Linienmodells und damit in der gemessenen Konzentration ergeben. Für präzise Konzentrationsbestimmungen wird daher eine Absorptionslinie mit einer möglichst geringen Temperaturempfindlichkeit für $S(T)$ bzw. $S(T)/T$ innerhalb eines vorgegebenen Temperaturintervalls benötigt.

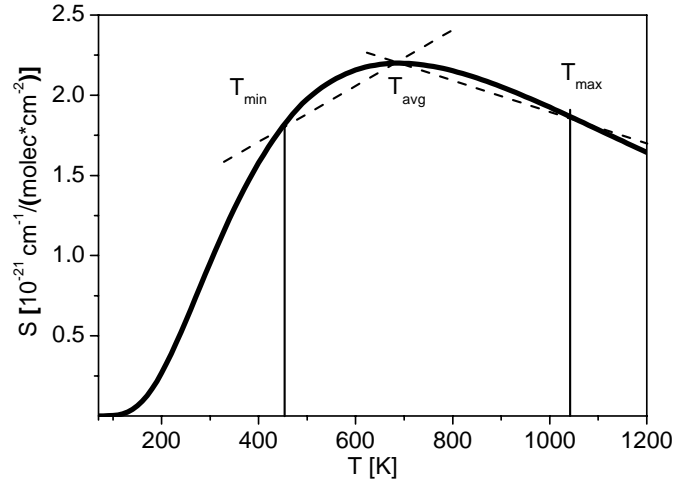


Abbildung 3.3: Darstellung der Berechnung der Temperatursensitivität eines Überganges. Um eine möglichst konservative Abschätzung der Temperatureinflüsse zu erhalten, wird der Betrag der Änderung von $S(T)$ bzw. $S(T)/T$ segmentweise berechnet.

Betrachtet man den Temperaturverlauf von $S(T)$ bzw. $S(T)/T$ eines Übergangs (Abbildung 3.3) erkennt man, dass die mittlere Steigung im Temperaturintervall $[T_{\min}; T_{\max}]$ bei geeigneter Wahl für T_{\min} und T_{\max} verschwinden kann, obwohl sich die Linienstärkencharakteristika entlang des Lichtweges deutlich unterscheiden können. Eine wesentlich stabilere Abschätzung als die Bestimmung der mittleren Linienstärkenvariation

$$\overline{\Delta S}_{\text{abs}} = \frac{S(T_{\max}) - S(T_{\min})}{T_{\max} - T_{\min}} \quad \text{Gl. (47)}$$

erhält man durch die Definition der mittleren absoluten Änderung der Linienstärke $\overline{\Delta S}_{\text{abs}}$ nach

$$\overline{\Delta S}_{\text{abs}} = \frac{\left| \frac{S(T_{\text{avg}}) - S(T_{\min})}{T_{\text{avg}} - T_{\min}} \right| + \left| \frac{S(T_{\max}) - S(T_{\text{avg}})}{T_{\text{avg}} - T_{\max}} \right|}{2} \quad \text{Gl. (48)}$$

Die Verwendung der segmentierten Änderungen der Beträge stellt eine konservativere Abschätzung der Temperaturstabilität dar, die zudem ausschließlich positive Werte annehmen kann und selbst bei Temperaturvariationen in direkter Nachbarschaft um das Maximum von $S(T)$ herum, eine aussagekräftige Kennziffer darstellt.

Um eine gleichzeitige Bewertung der Absorptionslinienstärke und Temperatursensitivität vornehmen zu können, lässt sich für jede Absorptionslinie die Temperatursensitivität als Funktion der im Experiment zu erwartenden Optischen Dichte, Detektivität oder Absorption bei mittlerer Temperatur T_{avg} darstellen (Abbildung 3.4).

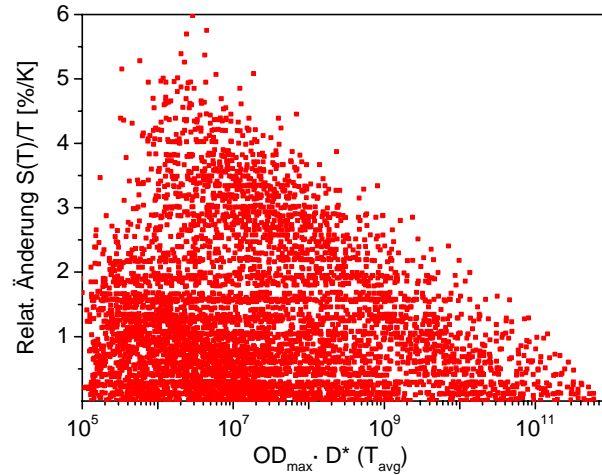


Abbildung 3.4: Relative Änderung von $S(T)/T$ für 6585 Übergänge des ν_1 - ν_3 Bereichs von H_2O als Funktion der Detektierbarkeit

Zwar erlaubt die Verwendung der Detektivität als Kennziffer für die Signalstärke einen direkten Vergleich unterschiedlicher Detektoren und der Absorption, jedoch kann sie keine Aussage über die erwartete Absorptionsstärke und eventuell auftretende Sättigung der Absorption geben. Um Schwierigkeiten einer verminderten Spektrometerauflösung durch Sättigungseffekte zu vermeiden, erfordert dies eine parallele Analyse der Temperatursensitivität als Funktion der zu erwarteten Absorption.

Gl. (20) erlaubt eine Berechnung der optimalen Grundzustandsenergie E'_{opt} die ein Übergang aufweisen müsste, um bei den vorgegebenen Randbedingungen für T_{min} , T_{avg} und T_{max} minimale Temperatursensitivität aufzuweisen. Dies gestattet bei Vergleich von E'_{opt} und E'_{Linie} zusätzlich eine absolute Bewertung der Selektionsgüte. Durch Beschränkung auf bestimmte Bereiche mittels einfacher Cursorschränken ermöglicht die in Abbildung 3.4 gezeigte Darstellungsform eine einfache, intuitive synchrone Absorptionslinienselektion für Absorption und Temperaturstabilität bei nahezu beliebig definierbaren experimentellen Randbedingungen für Zielspezieskonzentration, Temperatur und Temperaturschwankung im Messvolumen.

3.1.2. Querempfindlichkeit auf benachbarte H_2O -Absorptionslinien

Durch die endliche Breite von Absorptionslinien, induziert durch verschiedene druck- und temperaturbedingte Verbreiterungseffekte, können sich Strukturen benachbarter Spektrallinien überlagern. Diese Überlagerung nimmt mit steigenden Drücken zu und verursacht vor allem unter hohem Druck druckabhängige spektrale Interferenzen benachbarter Absorptionslinien. Dabei ist unter bestimmten Bedingungen eine eindeutige spektrale Trennung der Absorptionslinien nicht mehr möglich.

Aufgrund der Additivität des Integrals im Lambert-Beer'schen Gesetz ergeben sich bei fehlender Berücksichtigung dieser Absorptionsstrukturen in der Auswerteroutine systematische Fehler der gemessenen Konzentration. Die Erweiterung der Auswerteroutine auf eine Multilinen-Fitprozedur gestattet zwar die Berücksichtigung dieser benachbarten Absorptionslinien, führt allerdings zusätzliche Parameter und daher weitere Freiheitsgrade in den Fitalgorithmus ein. Bereits für eine einzelne Absorptionslinie ergibt sich unter Annahme eines Basislinienpolynoms dritten Grades und einer Voigt-Modellfunktion [74] ein 7-dimensionaler Phasenraum. Durch die Ausweitung der Phasenraumdimensionen auf neue Absorptionslinien erhält der für die Anpassung verwendete Levenberg-Marquardt Algorithmus zusätzliche Freiheitsgrade. Da diese unabhängig voneinander geändert werden, kann zwar die Größe des Residuums reduziert werden, allerdings ist eine Kontrolle der erzielten absoluten Genauigkeit nur sehr schwer realisierbar. Durch Berechnung der Doppler- und Lorentzbreite bei gemessenem Druck und Temperatur für jede Einzellinie und Kopplung einzelner Linienparameter der verschiedenen Linien, kann die Anzahl der Freiheitsgrade reduziert werden.

Allerdings sind diese Multilinenfits bei schnellen Onlineauswertungen, wie sie beispielsweise in der in-situ Messung industrieller Verbrennungsprozesse [^{98,99}] benötigt werden, nur schwer beherrschbar. Zur Kopplung verschiedener Absorptionslinien bedarf es zusätzlich einer experimentellen Bestimmung der unbekannten oder fehlerbehafteten, vorliegenden spektroskopischen Linienparameter.

Sind die benachbarten Linienzentren weit genug von der Messlinie entfernt, kann durch die Wahl einer weitestgehend isoliert stehenden Absorptionslinie auf derartige Korrekturen weitestgehend verzichtet werden. Die bisher zur Anwendung kommenden Isolationskriterien [^{44,50,100,101}] berücksichtigen ausschließlich den spektralen Abstand der einzelnen Absorptionslinien zueinander. Direkte Auswirkungen von Druck, Temperatur und Gaszusammensetzung und deren Variationen verbieten eine Beschränkung auf den rein spektralen Abstand. Um Druck- und Temperatureffekte zu berücksichtigen muss vielmehr die Definition des Isolationskriteriums an die jeweiligen experimentellen Bedingungen angepasst werden. Besondere Schwierigkeiten stellen dabei räumlich heterogene Bedingungen dar, wie sie in Brennvorgängen [⁴²] existieren.

Um eine Abschätzung der Störeinflüsse durch benachbarte Absorptionslinien zu erhalten, kann sich in erster Linie auf die Störeinflüsse beschränkt werden, die durch Absorptionslinien im Bereich der Modulationstiefe des Lasers liegen, da in erster Ordnung diese Linien die Qualität des an die Messdaten angefütteten Modells beeinflussen. DFB-Diodenlaser besitzen unter Standardbedingungen im Betrieb unter Standardbedingungen einen dynamischen Abstimmbereich von bis zu 2 cm^{-1} . Diese Abstimmtiefe eines DFB-Diodenlasers ist allerdings eine Funktion der Abstimmfrequenz und sinkt mit steigender Modulationsfrequenz. Daher ist eine Abschätzung der zu erwartenden Abstimmtiefe für die experimentellen Bedingungen zu treffen.

In erster Ordnung wird eine Linie als isoliert betrachtet, wenn die Einflüsse durch Störlinien in diesem Bereich um die Linienmitte möglichst klein sind. Die analysierte spektrale Breite muss allerdings als Funktion der Umgebungsbedingungen durchgeführt werden. Eine aussagekräftige sowie druck- und temperaturabhängige angepasste Breite erhält man bei Verwendung der Lorentzhalbwidthsbreite und deren Vielfachen als Analysebereich für Querbbeeinflussungen. Die so bestimmten zu analysierende spektralen Bereiche sind damit automatisch auf die jeweils betrachtete Absorptionslinie angepasst.

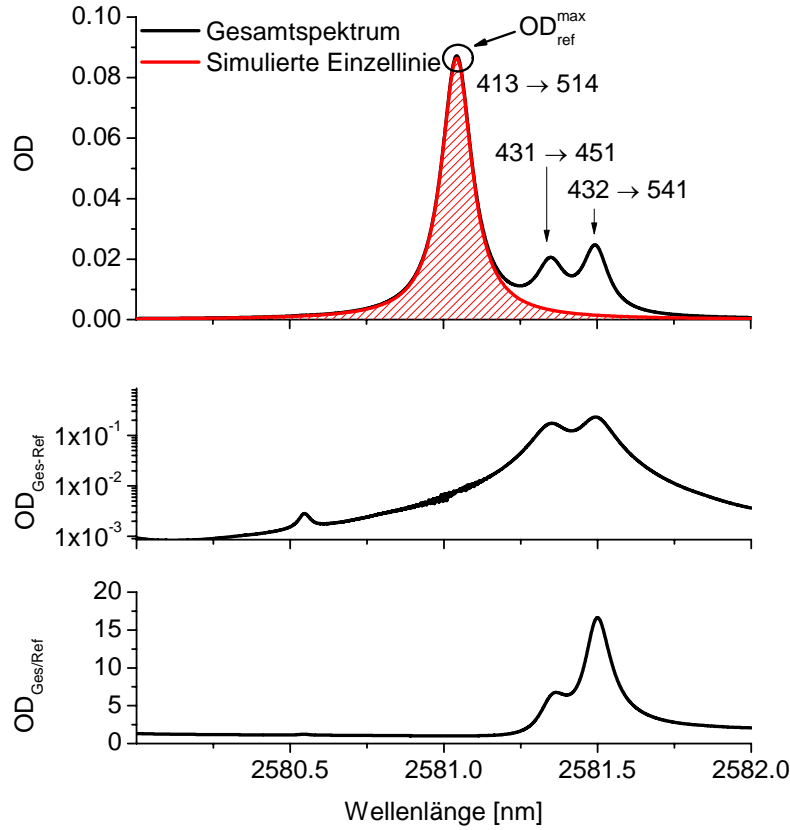


Abbildung 3.5: Einbettung einer als isoliert angenommenen H₂O Linie bei 2581.02nm in das Gesamtspektrum (oben), sowie Differenzspektrum (mitte) und Quotientenspektrum (unten). Die logarithmische Darstellung des Differenzspektrums hebt die Beeinflussung durch Nachbarlinien mit einer Größe von 1:300 bis 1:20 deutlich hervor.

Um sich möglichst an den im Experiment erwarteten Absorptionssignalen zu orientieren, ist eine Analyse der Abweichung des lokalen Gesamtspektrums von der Form der als isoliert angenommenen Einzellinie (Abbildung 3.5, oben) zweckmäßig. Eine Gewichtung der Abweichung relativ zur maximalen optischen Dichte der Referenzlinie $OD_{\text{ref}}^{\text{max}}$, erlaubt einen direkten Vergleich der Quereinflüsse unterschiedlich ausgeprägter Absorptionslinien und damit eine von der Referenzlinienstärke unabhängige Maßzahl für die Querbeeinflussung. Dabei kann die Kennziffer der Querbeeinflussung durch die Zielspezies σ_{Ziel} als

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\text{Ziel}} &= \frac{\sigma_{\text{Res, Ziel}}}{OD_{\text{Ref}}^{\text{max}}} \\
 &= \frac{\sigma(OD_{\text{Ges}} - OD_{\text{Ref}}) \Big|_{\lambda_{\text{ref}} - \Delta\lambda_{\text{Scan}}}}{OD_{\text{Ref}}^{\text{max}}} \\
 &= \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=\lambda_{\text{ref}} - \Delta\lambda_{\text{Scan}}}^{\lambda_{\text{ref}} + \Delta\lambda_{\text{Scan}}} \left((OD_{\text{Ges},i} - OD_{\text{Ref},i}) - \overline{(OD_{\text{Ges}} - OD_{\text{Ref}})} \right)^2}}{OD_{\text{Ref}}(\lambda_{\text{ref}})} \quad \text{Gl. (49)} \\
 &\quad \text{bzw.} \\
 &= \frac{\sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=\lambda_{\text{ref}} - n \cdot \gamma_{\text{Lorentz}}}^{\lambda_{\text{ref}} + n \cdot \gamma_{\text{Lorentz}}} \left((OD_{\text{Ges},i} - OD_{\text{Ref},i}) - \overline{(OD_{\text{Ges}} - OD_{\text{Ref}})} \right)^2}}{OD_{\text{Ref}}(\lambda_{\text{ref}})}
 \end{aligned}$$

definiert werden.

Die Standardabweichung des Residuums der Zielspezies $\sigma_{\text{Res, Ziel}}$ berechnet sich aus der Differenz der optischen Dichten des Gesamtspektrums $OD_{\text{Ges},i}$ und der optischen Dichte

der Referenzlinie $OD_{\text{Ref},i}$, ausgewertet an der Stützstelle i . Der dabei untersuchte Wellenlängenbereich um das Linienzentrum der Referenzlinie λ_{ref} kann wahlweise absolut, durch feste Angabe des Lasermodulationsbereichs $\Delta\lambda_{\text{Scan}}$, oder auf die Lorentzbreite der Referenzlinie unter den experimentellen Bedingungen $n \cdot \gamma_{\text{Lorentz}}$ angepasst, gewählt werden. Der Faktor n steht hier für eine frei wählbare Konstante. Um einen eindeutigen absoluten Vergleich der Querbbeeinflussung zu ermöglichen, muss in der Spektrensimulation der einzelnen Absorptionslinien und des Gesamtspektrums auf die Anzahl der Stützstellen für jede Absorptionslinie geachtet werden. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, muss diese für alle betrachteten Absorptionslinien konstant sein.

Die Analyse der Residuumsstruktur erlaubt somit eine Abschätzung der Querbbeeinflussung hinsichtlich des experimentell bestimmten Residuums, der Reststruktur aus experimentellen Daten und des angenommenen Fitmodells. Abbildung 3.5 zeigt ein aus 34 Einzellinien bestehendes H_2O -Gesamtspektrum im Bereich 2580 nm – 2582 nm ($3875.96 \text{ cm}^{-1} - 3872.96 \text{ cm}^{-1}$). Der dargestellte Bereich entspricht dabei der typischen Modulationsbreite eines DFB-Diodenlasers. Deutlich erkennbar ist der Einfluss der benachbarten Absorptionslinien $432 \rightarrow 451$ und $431 \rightarrow 451$, die bei der Analyse der Residuumsstruktur die dominierenden Faktoren darstellen.

Die Analyse der Differenz (Abbildung 3.5, Mitte) ergibt eine erste Abschätzung der Querbbeeinflussung auf die zu erwartete Fitgenauigkeit hinsichtlich der angefitteten Modellstruktur im Bereich der Modulationstiefe, erlaubt aber nur vage Aussagen über deren Einfluss auf die Basislinie. Da eine Anpassung der Basislinie und damit der wellenlängenabhängigen Laserausgangsleistung unter atmosphärischen Bedingungen durch die Randbereiche der Absorptionslinie beeinflusst wird, können selbst geringe Abweichungen von der Idealform durch eine Analyse der normierten Residuumsstruktur nur unzureichend quantifiziert werden. In einer Analyse des Quotienten aus Gesamtstruktur und Einzellinien (Abbildung 3.5, unten) treten diese Einflüsse überproportional stärker hervor und erlauben, parallel zur Residuumsanalyse, eine Abschätzung der Querbbeeinflussung durch schwache Absorptionsänderungen in den Randbereichen. Auch Einflüsse der Randbereiche starker Absorptionslinien auf die Referenzlinie lassen sich so deutlicher identifizieren. Durch die Additivität der optischen Dichten benachbarter Absorptionslinienstrukturen tritt durch eine derartige Beeinflussung eine Erhöhung der Gesamtaborption auf, die sich in einem nicht auf Null abfallenden Hintergrundspektrum äußert. Die durch die Fitprozedur angepasste Basislinie stellt allerdings nicht notwendigerweise die absolute Basislinie dar. Dies wäre ausschließlich bei einer perfekt isoliert stehenden Linie der Fall. Somit würde sich, bei Nichtbeachtung dieses Einflusses eine zu niedrig bestimmte Konzentration ergeben und damit das Absolutergebnis merklich verfälschen. Diese Größe kann allerdings nur als eine Ergänzung zu der Residuumsanalyse gesehen werden, da sie keine Aussagen über die absoluten Einflüsse erlaubt.

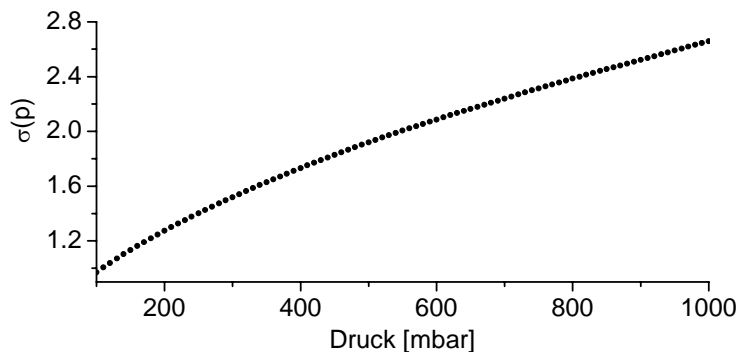


Abbildung 3.6: Druckabhängige Standardabweichung der Querbbeeinflussung benachbarter Linien auf die H_2O -Absorptionslinie $928 \rightarrow 927$.

Die Eignungsprüfung der Standardabweichung des normierten Differenzspektrums wurde durch eine Spektrensimulation bei unterschiedlichen Drücken im Bereich von 100 – 1000mbar und der Analyse der jeweils herrschenden Querbbeeinflussung (Gl. Gl. (49)) auf die Absorptionslinie $928 \rightarrow 927$ durchgeführt. Durch Erhöhung des Druckes steigen,

durch die Lorentzverbreiterung bedingt, die Quereinflüsse innerhalb eines fest vorgegebenen Wellenzahlintervalls um die Referenzlinie (2cm^{-1}) an. Dieses theoretische Verhalten muss sich in der neu definierten Kennziffer durch stetigen Anstieg von $\sigma(p)$ bemerkbar machen. Die Abbildung 3.6 zeigt den Anstieg der Querbbeeinflussung als Funktion des Druckes und bestätigt die Verwendbarkeit der in Gl. Gl. (49) definierten Querbbeeinflussungskennziffer σ_{Ziel} .

Bei der Bewertung der Störeinflüsse beschränkt man sich zunächst auf die zielspeziesbedingten Einflüsse, hier Wasserdampf unter atmosphärischen Bedingungen auf kurzen Absorptionsstrecken von bis zu 10cm . Bei der Analyse von H_2O -Dampf in der Nähe von Pflanzenblättern ist jedoch zu beachten, dass die Bande der ν_1, ν_3 Grundschrwingungen von einer CO_2 -Absorptionsbande von $2.65\text{ }\mu\text{m} - 2.8\text{ }\mu\text{m}$ überlagert wird. Dies kann zu systematischen Fehlern bei der Konzentrationsbestimmung führen. Die atmosphärische CO_2 Hintergrundkonzentration kann mit etwa 3.8% von der zu erwartenden H_2O -Konzentration als niedrig angesehen werden, muss jedoch bei einer entsprechenden Linienselektion in Betracht gezogen werden.

Im Allgemeinen treten diese Überlagerungseffekte besonders häufig in industriellen Prozessen bei Vorhandensein mehratomiger Gase häufig auf und erschweren eine präzise Absolutbestimmung der Konzentration. Aus diesem Grund gestattet die entwickelte Linienselektionssoftware eine frei konfigurierbare Zusammensetzung der Gasmatrix, einzig beschränkt auf die Verfügbarkeit der spektralen Daten in der HITRAN04-Datenbank. Die Selektion verfährt dabei nach einem schrittweisen Auswahlchema. Können in einem Selektionsschritt die Nebenbedingungen durch die Liniencharakteristika nicht eingehalten werden, steht dieser Übergang für das nachfolgende Kriterium nicht mehr zur Verfügung. Um eine Erhöhung des erzielbaren Signal/Rausch Verhältnisses zu erzielen, können die hohen Absorptionsstärken der H_2O Grundschrwingungsbande zur Erhöhung der Absorptionssignalstärke genutzt werden. Da schwache Absorptionslinien, gerade bei Messungen im $2.7\text{ }\mu\text{m}$ Band, nur von geringem Interesse und stark von Querinterferenzen durch benachbarte Absorptionslinien beeinflusst sind wird die kombinierte Temperaturstabilität – Detektierbarkeit – Selektion vor eine Untersuchung auf Querbbeeinflussung von Ziel- und Störspezies geschaltet. Zusätzlich wird dabei Rechenzeit gespart, die bei mehreren interferierenden Spezies, einem breiten Wellenlängenbereich und hoher spektraler Auflösung auf einem handelsüblichen PC mehrere Stunden betragen kann.

3.2. Absorptionslinienselektion für räumlich aufgelöste H_2O -Messungen

3.2.1. Selektion nach Temperaturverhalten und Detektierbarkeit

Im Vorfeld der Analyse von H_2O -Evaporationsdynamik und räumlichen H_2O -Konzentrationsstrukturen in direkter Umgebung der Pflanzenblattoberfläche müssen für eine Spektrometeroptimierung die zu erwartenden Größenordnungen hinsichtlich H_2O -Konzentration (Zielspezies), CO_2 -Konzentration (Störspezies), Temperaturbereich und Temperaturvariation der direkten Umgebung und Ausdehnung der Blattoberfläche bestimmt werden.

Für eine Abschätzung der mittleren H_2O -Konzentration unter Photosyntheseaktivität wird davon ausgegangen, dass die relative Feuchte in den durch die Stomata verschließbaren Interzellularräumen 100% beträgt ^[22], was bei einer angenommenen Blatttemperatur von 25°C eine Konzentration von etwa 32400 ppm entspricht. Dieses Gas diffundiert nach Öffnung der Stomata in die freie Atmosphäre und bildet eine Grenzschicht zwischen Blattoberfläche und freier Atmosphäre mit erhöhter H_2O -Konzentration. Transpirationsmessungen basierend auf extraktiven Methoden, lassen von einer mittleren H_2O -Konzentration von etwa 10000 ppm bei konstanten Außenbedingungen ausgehen. Als einzige Quelle für mögliche Querbbeeinflussung wird eine CO_2 -Hintergrundkonzentration von 380 ppm angenommen, da dies dem aktuellen, mittleren troposphärischen Niveau entspricht ^[102].

Für eine Abschätzung der Temperaturen in unmittelbarer Nähe zur Blattoberfläche wird eine Blatttemperatur von 25°C bei einer möglichen Temperaturschwankung von $\pm 5^\circ\text{C}$ angenommen. Zwar schwanken die zu erwartenden Blatttemperaturen in etwa nur um

0.5°C [¹⁰³], bei TDLAS-Messungen unter Freistrahbedingungen müssen allerdings mögliche Temperaturschwankungen entlang des Laserstrahls mit berücksichtigt werden. Da bei der Bestimmung der Volumenanteile der Einfluss des Faktors S(T)/T minimiert werden muss, wird die Temperaturselektion unter Gesichtspunkten der Stabilität dieses Faktors durchgeführt

Bei Messungen unter Normalbedingungen treten entlang des Laserstrahls nur Druckgradienten von maximal 1mbar auf (0.09% des atmosphärischen Umgebungsdruckes). Da die Schwankung der Linienbreite linear mit der Druckschwankung korreliert, können Überlagerungen unterschiedlich druckbeeinflusster Absorptionsstrecken vernachlässigt werden. Daher wird auf eine Segmentierung der Absorptionsstrecke verzichtet.

Die Absorptionslänge im Messvolumen ist durch die Dimension des untersuchten Blattes vorgegeben. Die verwendete Pflanze *Epipremnum Pinnatum* bildet Blätter mit horizontalen Ausdehnungen im Bereich 5 cm bis 10 cm aus. Aus Gründen der einfacheren Handhabbarkeit der Blätter, wird sich im Experiment auf Blätter mit etwa 7-10 cm Ausdehnung beschränkt. Die Selektion wird dabei mit einer angenommenen Wegstrecke von 10 cm durchgeführt, um eventuell auftretende Absorptionssättigung im Vorfeld erkennen zu können.

Um die gesamte Breite der ν_1 , ν_3 H₂O-Banden experimentell zugänglich zu machen, wurde ein thermoelektrisch gekühlter Quecksilber-Cadmium-Tellurid-Detektor (MCT-Detektor) in das mögliche Setup und dessen optische Eigenschaften in die Linienauswahl mit einbezogen. Die standardmäßig erhältlichen MCT Detektoren weisen bei linearem Lichtleistung-Strom-Konversionsverhalten eine Cut-Off-Wellenlänge bei etwa 3000nm auf. Zum Zeitpunkt der Experimentplanung standen double-extended InGaAs-Detektoren zur Verfügung, die jedoch eine Cut-Off-Wellenlänge von 2650 nm besitzen. Dadurch könnte nur in etwa die Hälfte der Absorptionslinien im ν_1 , ν_3 Band in die Selektion mit einbezogen werden. Auch würden die starken Absorptionslinien im Zentrum der Bande unter dem Einfluss verstärkter Rauscheffekte stehen. Die Cut-Off-Wellenlänge des MCT-Detektors liegt bei einer Wellenlänge von ca. 3.1µm und deckt somit die gesamte ν_1 , ν_3 H₂O-Bande ab.

Umgebungsparameter	Experimentelle Vorgabe
Wellenlängenbereich [nm]	2500 - 3000
Temperaturbereich [K]	293 – 303
Durchschnittliche Temperatur [K]	298
Berechnung der Temperatursensitivität	S(T)/T
Absorptionslänge [cm]	10
Umgebungsdruck [mbar]	1023
Max. Druckschwankungen [mbar]	1
Verwendeter Detektor	MCT Judson J19TEC2.2.8
Durchmesser aktive Detektorfläche [mm ²]	1
Zielspezies	H ₂ O
Erwartete Konzentration [ppm]	10000
Störspezies	CO ₂
Erwartete Konzentration [ppm]	380

Tabelle 1: Experimentelle Vorgaben zur Linien Selektion für räumlich auflösende Gaskonzentrationsmessungen an Pflanzenblättern der Gattung *Epipremnum Pinnatum*

Die gesammelten Selektionsparameter und ihre Größen sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

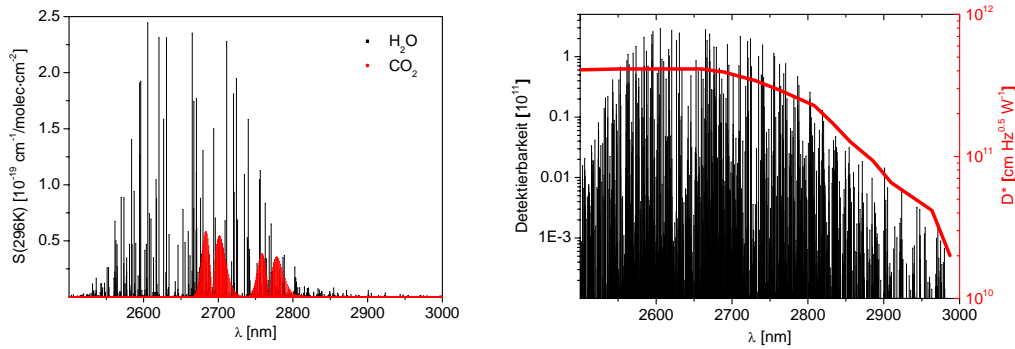


Abbildung 3.7: Übersicht über die Struktur des ν_1, ν_3 Absorptionsbandes, dessen Überlagerung durch CO_2 (links) und Einfluss der Rauscharakteristik des MCT Detektors D^* auf die Detektierbarkeit der einzelnen Absorptionslinien (rechts).

Ein Vergleich der tabellierten Linienstärken (Abbildung 3.7, links) mit der erwarteten Detektierbarkeit bei Verwendung des MCT-Detektors (Abbildung 3.7, rechts) zeigt deutlich den nicht zu vernachlässigenden Detektoreinfluss auf das Ergebnis der Auswahl geeigneter Absorptionslinien. Die physikalisch schwachen Übergänge im Bereich von 2500 nm bis 2580 nm weisen eine bis zu einer Größenordnung höhere Detektierbarkeit im Vergleich zu den nahezu gleich schwachen Linien im Wellenlängenbereich von 2800 nm – 2850 nm auf.

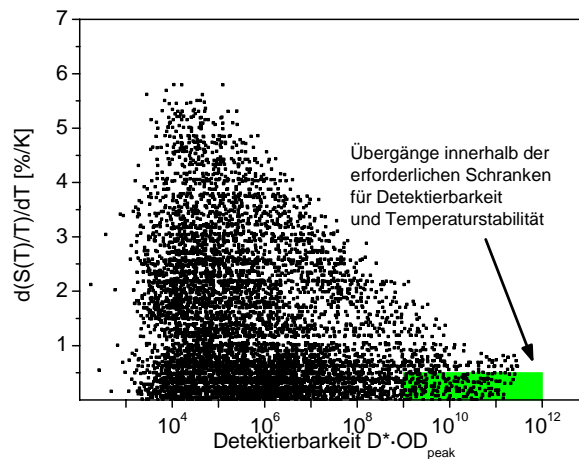


Abbildung 3.8: Einfluss der Temperaturänderung auf $S(T)/T$ jeder Einzellinie der ν_1, ν_3 Bande als Funktion der Detektierbarkeit. Von 7312 Übergängen weisen nur 218 die notwendigen Randbedingungen für Temperaturstabilität und Detektierbarkeit auf.

Eine Berechnung der erwarteten Maximalabsorptionen innerhalb der Bande zeigt, dass die stärkste Absorption bei einer mittleren H_2O -Konzentration von 10000 ppm mit 86% gerade noch außerhalb der Beeinträchtigung durch Absorptionssättigung ist, eine Erhöhung der H_2O -Hintergrundkonzentration um ca. 5000 ppm deutliche Sättigung hervorruft. Dies gestattet die Beschränkung auf die Detektierbarkeit als Kennziffer, die sich über einen Bereich von neun Größenordnungen erstreckt (Abbildung 3.8). Temperatureinflüsse oberhalb 2%/K treten bei schwachen Absorptionslinien gehäuft auf. Um die Vorteile der erhöhten Absorption zu nutzen, wird sich auf die starken Absorptionslinien mit einer Detektierbarkeit im Bereich $10^9 - 10^{12}$ beschränkt. Im Hinblick auf eine mögliche Spektrometererweiterung zur tomographischen Konzentrationsbestimmung mit dem selektierten DFB-Laser sind Absorptionslinien mit besonders stabilem Temperaturverhalten wünschenswert. Durch die geringen zeitlichen Temperaturschwankungen und flachen Temperaturgradienten entlang des Laserstrahlbaus werden nur verhältnismäßig kleine Einflüsse der Temperatur auf die so bestimmte Konzentration erwartet. Unter Annahme einer maximalen Temperaturschwankung während des Experiments von $\pm 5^\circ\text{C}$ sollte eine

Temperaturbeeinflussung von 1% nicht überschritten werden. Dies motiviert die Beschränkung auf Absorptionslinien mit einer maximalen Obergrenze der Temperaturvariabilität von 0.5%/K, wodurch sich die Anzahl der potentiell verwendbaren Absorptionslinien auf 218 reduziert (Abbildung 3.8).

3.2.2. Absorptionslinien minimaler Querbeeinflussung

Die Analyse der Querbeeinflussung einer Absorptionslinie durch Ziel- und Fremdspezies stellt für die erreichbare Performance eines absolut messenden TDLAS Spektrometers einen besonders kritischen Punkt dar. Eine möglichst hohe Spektrale Auflösung der simulierten Spektren für Referenzlinie, Zielspezies und Störspezies ermöglicht eine präzise Quantifizierung der Beeinflussung, erhöht aber gleichzeitig den Rechen- und Speicheraufwand um ein Vielfaches. Zudem legt die Wahl des zu untersuchenden Bereiches um die aktuelle Referenzlinie (Gl. Gl. (49)) eine obere Schranke für die Betrachtung der Querbeeinflussung fest. Für das zu konstruierende Spektrometer, in dem H₂O als Zielspezies und CO₂ als Störspezies die betrachteten Gassorten sind, wurden obere Schranken für die normierte Standardabweichung des Residuumsspektrums jeweils ein Wert von 10⁻² gesetzt (Abbildung 3.9). Dieser stellt einen Kompromiss zwischen zu erzielender Konzentrationsauflösung, welche durch das Residuum gegeben ist und am Ende der Selektion noch verfügbaren Absorptionslinien dar. Da die Standardabweichung des Residuums keine Angabe über die Lage der jeweiligen Störeinflüsse im Bezug auf die Lage der untersuchten Linie macht, muss die obere Schranke so niedrig wie möglich gewählt werden. Besonders bei Störbeeinflussungen durch benachbarte Absorptionslinien die im Kernbereich der Referenzlinie liegen, gestaltet sich eine nachträgliche Korrektur durch Multilinenfitroutinen als schwierig, fehleranfällig und auswertetechnisch instabil.

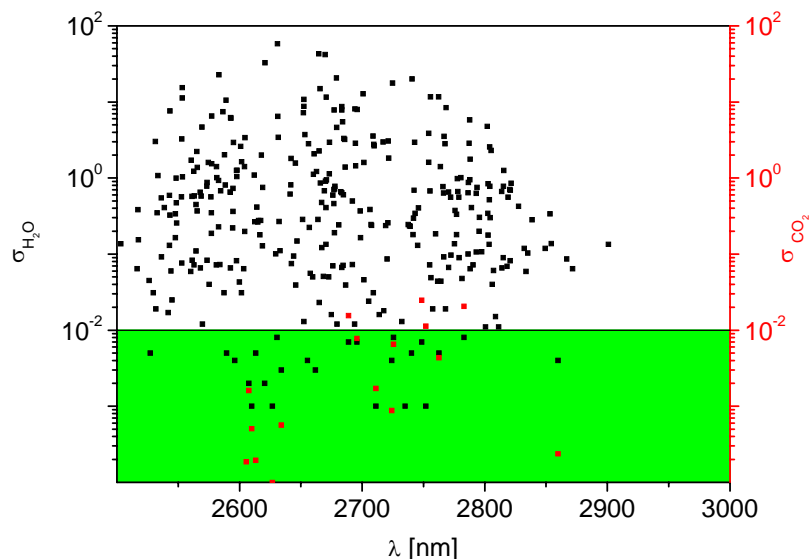


Abbildung 3.9: Spektrale Interferenzen der nach Schritt 1 verbliebenen Übergänge für H₂O (schwarz). Die Beeinflussung der H₂O-Linienstrukturen durch CO₂ (rot) unter atmosphärischen Bedingungen ist gering.

Der in Abbildung 3.9 grün unterlegte Bereich zeigt die Linien mit der geringsten Querbeeinflussung innerhalb der gesetzten oberen Schranke von 10⁻² für H₂O und CO₂. Die große Spannweite der spektralen Interferenz über sechs Größenordnungen verdeutlicht dabei die hohe Sensitivität der Definition der Querbeeinflussung. Die abschließend übrigen 22 Linien können nun einer letzten Auswahl unterzogen werden.

3.2.3. Abschlussbewertung der Selektion

Die unterschiedlichen Selektionskriterien, die auf unterschiedlichen physikalischen und instrumentellen Charakteristika basieren, verhindern die Definition einer alle Eigenschaften enthaltenden Kennziffer für die Verwendbarkeit einer Absorptionslinie für das jeweilige TDLAS Experiment. Deshalb kann auf eine finale Beurteilung der unterschiedlichen Einflüsse auf die nun verbliebenen Linien durch den Experimentator nicht verzichtet werden.

λ_0 [nm]	Abs _{max} [%]	T-Var. [%/K]	σ (H ₂ O)	σ (CO ₂)	Lokale QZ
2859.901	2.26	0.075	0.44%	0.000236	625 → 514
2550.963	20.6	0.328	0.028%	0	716 → 817
2740.264	66.6	0.306	0.47%	0.0085%	505 → 404
2589.474	31.7	0.210	0.49%	0.0037%	432 → 533
2762.727	44.2	0.102	0.49%	0.43%	523 → 422

Tabelle 2: Auszug aus der endgültigen Ergebnisliste der vorgestellten Linienselektion. Der abschließend gewählte Übergang ist gelb markiert.

Die in Tabelle 2 aufgelisteten Übergänge aus dem ν_1 , ν_3 Band des H₂O Rotation - Schwingungsspektrums zeigen eine Auswahl der 22 verbleibenden Übergänge. Dabei wurden zum direkten Vergleich die Übergänge mit den für die jeweilige Selektion optimalen Parametern gegenübergestellt.

- Der Übergang 625 → 514 zeigt mit 0.075 %/K die geringste Temperaturvariabilität aller selektierten Linien bei zeitgleich nahezu keiner CO₂-Querbbeeinflussung von nur $\sigma = 0.000236$ %. Jedoch verbietet die geringe Absorption von nur 2.26 % bei gleichzeitiger Lage im Cut-Off-Bereich des Detektors die Verwendung für TDLAS-Messungen mit hoher Signalstärke und damit hohem Signal/Rausch-Verhältnis.
- Die äußerst geringen Querbbeeinflussungen des Übergangs 716 → 817 von nur 0.028% versprechen eine weitestgehend störungsfreie H₂O-Konzentrationsbestimmung ohne die Notwendigkeit eines Multiliniensfits. Die vergleichsweise starke Temperaturabhängigkeit von 0.328 %/K in Kombination mit einer erwarteten Absorption von nur 20.6 % lassen eine Verwendung seitens der benötigten Temperaturstabilität nicht in Betracht kommen.
- Trotz der starken Absorption von 66.6 % und gleichzeitig geringer Querbbeeinflussung durch CO₂ von nur 0.0085 % wurde sich aufgrund der erhöhten Temperatursensitivität von 0.306 %/K gegen eine Verwendung des Überganges 505 → 404 entschieden.
- Der Übergang 432 → 533 vereint nahezu alle notwendigen Kriterien für eine räumlich aufgelöste Absorptionsmessung mittels TDLAS. Einzig die für das ν_1 , ν_3 Band des Wassermoleküls niedrige Absorptionsstärke von nur 31.7 % verhindert eine Verwendung im geplanten Spektrometer.
- Der Übergang 523 → 422 zeigt eine Querbbeeinflussung von benachbarten H₂O und CO₂-Linien von 0.49 % bzw. 0.43 %. Durch seine geringe Temperaturvariabilität von nur 0.102 %/K eignet sich dieser Übergang allerdings gut für räumlich aufgelöste, sichtlinienintegrierte Messungen bei gleichzeitiger punktueller Temperaturbestimmung im Messvolumen. Da die erwarteten Temperaturschwankungen im Bereich von $\pm 5^\circ\text{C}$ liegen, ergibt sich ein maximaler, durch nicht detektierbare Temperaturschwankungen hervorgerufener Fehler von nur ± 0.51 %. Die gleichzeitige Absorptionsstärke von 44.2 %, die einer optischen Dichte von $OD = 0.73$ entspricht ($L = 0.1\text{m}$), erlaubt bei einem in Vorgängerarbeiten bereits erreichten OD-Residuumslevel von $1.6 \cdot 10^{-4}$ [40] ein theoretisch erreichbares Signal/Rauschverhältnis von 4560 und damit bei einer angenommenen Konzentration von 10.000ppm und einer Absorptionsstrecke von 10cm eine theoretisch erreichbare längennormierte Konzentrationsauflösung von 220ppb·m.

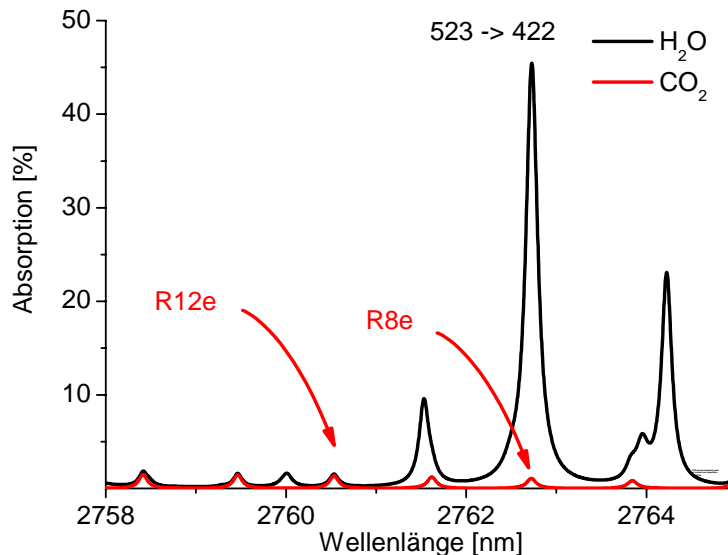


Abbildung 3.10 Absorptionsspektrum in der Umgebung der zu den Konzentrationsmessungen ausgewählten Absorptionslinie 523 \rightarrow 422. Gezeigt sind die erwarteten H₂O und CO₂-Spektren im Wellenlängenbereich von 2758 – 2765 nm

Das erwartete Absorptionsspektrum in der Umgebung um den 523 \rightarrow 422 (001 \rightarrow 000) Übergang bei einer zentralen Wellenlänge von $\lambda = 2761.97\text{nm}$ ($\nu = 3619.611\text{ cm}^{-1}$) mit dem unterliegenden CO₂-Absorptionsspektrum (Abbildung 3.10) zeigt bei einer Absorptionslänge von 10cm unter Umgebungsbedingungen $T=298\text{K}$, $c_{\text{H}_2\text{O}} = 10000\text{ppm}$, $\text{RH}=36\%$ und $p=1\text{bar}$, eine maximale Absorption von 44.2%. Die interferierende CO₂ R8e-Linie bei einer Wellenlänge von $\lambda = 2761.96$ ($\nu_0 = 3619.619$) cm^{-1} verursacht einen Absorptionsbeitrag, bezogen auf den erwarteten H₂O-Maximalwert, von nur 1%.

Die neuentwickelte, softwarebasierte Auswahl optimal geeigneter Absorptionslinien erlaubt nun erstmals eine Auswahl der Absorptionslinien an später im Experiment erwarteter Absorptionsstrukturen. Dies stellt einen deutlichen Vorteil gegenüber bereits in Verwendung befindlicher Selektionsroutinen dar. Diese Absorptionsstrukturbasierte Selektion gestattet darüber hinaus die Selektion optimaler Absorptionslinien bei räumlich heterogenen Bedingungen für Gaszusammensetzung, Temperatur und Druckverhalten. Die Analyse der Querbeeinflussung wird dabei über eine Einbettung der isoliert angenommenen Einzellinien in das sichtlinienintegrierte Gesamtspektrum vorgenommen und verläuft analog zu der in Kap. 3.1.2 und Kap. 3.2.2 beschriebenen Routine.

Mit der beschriebenen Methode lässt sich die Auswahl einer Absorptionslinie mit einem deutlichen Zeitgewinn bei gleichzeitiger quantitativ erfassten Selektionsparametern durchführen. Der Zeitaufwand zur Berechnung der Selektionskriterien beläuft sich dabei, je nach Matrixzusammensetzung und benötigter Genauigkeit, zwischen einigen Minuten und mehreren Stunden. Eine derartig lange Rechenzeit ist jedoch nur unter extrem komplizierten Gaskompositionen bei gleichzeitig hoher Absorptionslinienanzahl nötig. Unter derart komplexen Randbedingungen, die eine Rechenzeit im Stundenbereich erfordern, wäre eine manuelle Selektion allerdings nicht ansatzweise durchführbar.

4. Charakterisierung des 2.7 μ m Lasers

Für eine kalibrationsfreie Konzentrationsmessung mittels TDLAS ist eine genaue Kenntnis verschiedener Laserparameter unumgänglich. Da die erhältlichen Herstellerangaben sich nur auf wenige, exemplarisch vermessene Laser beschränken, muss jeder Laser präzise charakterisiert werden.

Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Diodenlasern handelt es sich dabei um eine neu verfügbare Entwicklung, so dass für die verschiedenen Parameter keine Referenzwerte zur Verfügung standen. Zudem ist, im Vergleich zu den in der Telekommunikationsindustrie eingesetzten und fest etablierten, fasergekoppelten Diodenlasern mit erhöhten Fertigungstoleranzen und kleinen Bauartveränderungen während des Produktionsprozesses zu rechnen. Durch diese herstellungsbedingten Toleranzen, wie Länge der Laserresonatoren oder kleine Variationen der Materialdotierung können, selbst zwischen einzelnen Laserdioden einer Charge, drastische Abweichungen der einzelnen Parameter von den Herstellerangaben auftreten.

Besonders im Hinblick auf die kalibrationsfreie Absolutmessung müssen die dynamischen Eigenschaften des eingesetzten Lasers für die jeweiligen Betriebsparameter Lasertemperatur, mittlere Laserstromstärke, Modulationsamplitude und –frequenz mit hoher Genauigkeit und Reproduzierbarkeit bestimmt werden. Die in dieser Charakterisierung erzielte Genauigkeit wirkt sich direkt auf die gemessene Konzentration aus und bestimmt somit die Interpretation der gemessenen Konzentrationen, bzw. ermöglicht sie erst.

4.1. Statisches Laserverhalten

Unter statischem Laserverhalten versteht man die Reaktion des Lasers auf eine sehr langsame Änderung der Laserbetriebsparameter Strom und Temperatur. Die Zeitskala der Änderungen von Stromstärke und Betriebstemperatur muss dabei so gewählt werden, dass die im Laser ablaufenden Prozesse sich nach Änderung eines Parameters wieder im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Besonders bei Variationen der Betriebstemperatur zeigt sich das PID-Regelverhalten der laserinternen Temperaturregelung, was nach jedem Änderungsschritt eine kontinuierliche Überprüfung auf stabile Lasertemperatur erfordert. Um diese Einflüsse weitestgehend zu eliminieren wurde die statische Charakterisierung in Verbindung mit einer eigens für derartige Charakterisierungen entwickelten Software durchgeführt [104].

4.1.1. Leistung – Strom – Charakteristika

Die unter fest vorgegebener Betriebstemperatur emittierte Laserleistung kann in erster Linie durch eine Variation des Betriebsstromes verändert werden, wie es bei den Konzentrationsmessungen durch schnelle Modulation des Laserstromes geschieht. Zusätzlich zu den Einflüssen der Strommodulation wirkt sich auch die fest eingestellte Lasertemperatur auf die emittierte Laserleistung aus.

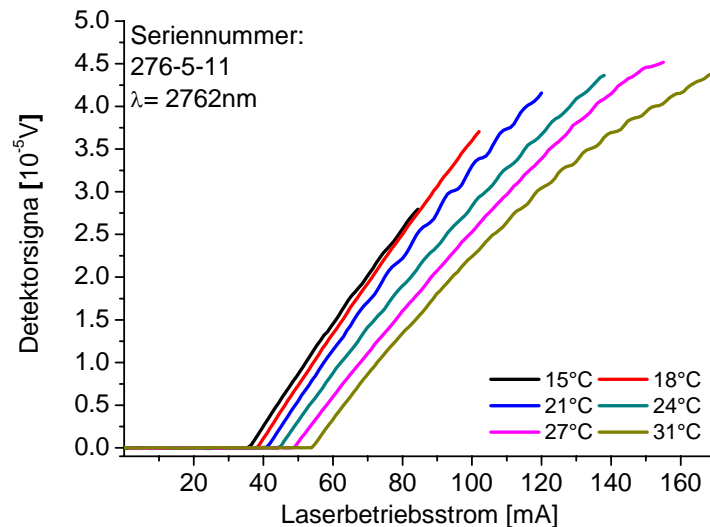


Abbildung 4.1: L-I-Verhalten des 2.7 μm Lasers für typische Betriebstemperaturen von 15 – 31 °C. Die Abweichung der Linearität bei höheren Betriebstemperaturen ist typisch für GaInAsSb/AlGaAsSb Quantum - Well DFB-Diodenlaser.

Unterhalb einer bestimmten Stromstärke emittieren Laserdioden nur breitbandiges, inkohärentes Licht. Die Lasertätigkeit setzt erst bei Überschreiten der so genannten Schwellstromstärke ein, wobei selbst nach überschreiten des Schwellstromes inkohärentes Licht, hervorgerufen durch spontane Emissionsprozesse im Halbleitermaterial, erzeugt wird. Nach Überschreiten des Schwellstromes steigt bei niedrigen Temperaturen die Laserleistung in guter Näherung linear mit dem Betriebsstrom an (Abbildung 4.1). Eine Abweichung von dieser Linearität tritt bei Standard-Laserdioden erst in der Nähe der Zerstörschwelle auf. Die auf Basis von GaInAsSb/AlGaAsSb – Substraten gefertigten 2.7 μm DFB-Laser zeigen ein derartiges Verhalten bereits ab relativ niedrigen Betriebstemperaturen von 24°C und Stromstärken von etwa 15 mA oberhalb der Schwellstromstärke. Im Gegensatz zu den bei 1.4 μm emittierenden Diodenlasern auf Basis von InGaP, stellt dies keinen Hinweis auf Erreichen der Zerstörschwelle des Lasers dar. Vielmehr lässt sich der Betriebsstrom so weit erhöhen, dass die emittierte Laserleistung mit steigender Stromstärke ein Maximum durchläuft und anschließend auf Null abfällt (J. Seufert, Nanoplus GmbH, pers. Komm.). Dies wirkt sich allerdings äußerst nachteilig auf die zu erwartende Lebensdauer des Lasers aus. Der so bestimmte Bereich der statischen Strommodulation stellt die maximal erreichbare Abstimmtiefe der Laserdiode bei einer fest eingestellten Temperatur dar.

Die Temperaturabhängigkeit der Schwellstromstärke (Abbildung 4.2), speziell im Bereich niedriger und hoher Betriebstemperaturen, zeigt deutliche Abweichungen vom theoretisch vorhergesagten, exponentiellen Verhalten. Ein vergleichbarer polynomartiger Zusammenhang wurde in diesem Zusammenhang schon bei der Charakterisierung eines 2.3 μm -DFB-Diodenlasers gefunden [104].

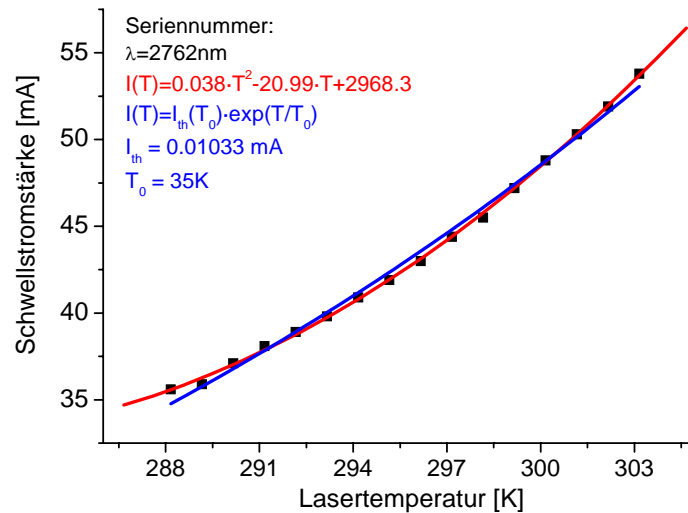


Abbildung 4.2: Schwellstromstärke als Funktion der Lasertemperatur. Der theoretische exponentielle Verlauf (blau) entspricht dem experimentell ermittelten Verlauf nicht exakt. Die hohe Temperatursensitivität bei niedrigen Lasertemperaturen ist im Vergleich zu anderen DFB-Lasertypen bei $2.3\mu\text{m}$ atypisch.

Die niedrige charakteristische Temperatur T_0 des Lasers von 35 K zeigt die verhältnismäßig starke Temperaturabhängigkeit des Schwellstromes. Damit verbunden ist eine hohe Empfindlichkeit des im Betrieb befindlichen Lasers auf Temperaturschwankungen, bedingt durch Veränderungen der. Dies muss sowohl bei einer Charakterisierung der dynamischen Laserparameter als auch während des Laserbetriebs berücksichtigt werden.

Auch im Hinblick auf das Verhalten der Steigung der L-I-Kurve im Schwellstrombereich, der Slope-Efficiency, zeigt deren Temperaturabhängigkeit ein unerwartetes Verhalten (Abbildung 4.3). Der erwartete lineare Abfall der Slope-Efficiency mit steigender Temperatur wird nur im Temperaturbereich von $19 - 24^\circ\text{C}$ eingehalten. Der Anstieg bei höheren Temperaturen ist in erster Linie auf die starken Abweichungen von einem linearen L-I-Verhalten zurückzuführen. Diese erlauben eine Bestimmung nur über ein kleines Betriebsstromintervall von etwa 20 mA. Das Verhalten der Slope-Efficiency zeigt allerdings keinerlei Auswirkungen auf die Verwendung des Lasers bei unterschiedlichen Betriebstemperaturen, sondern dient in erster Linie der vollständigen Charakterisierung des verwendeten Lasers.

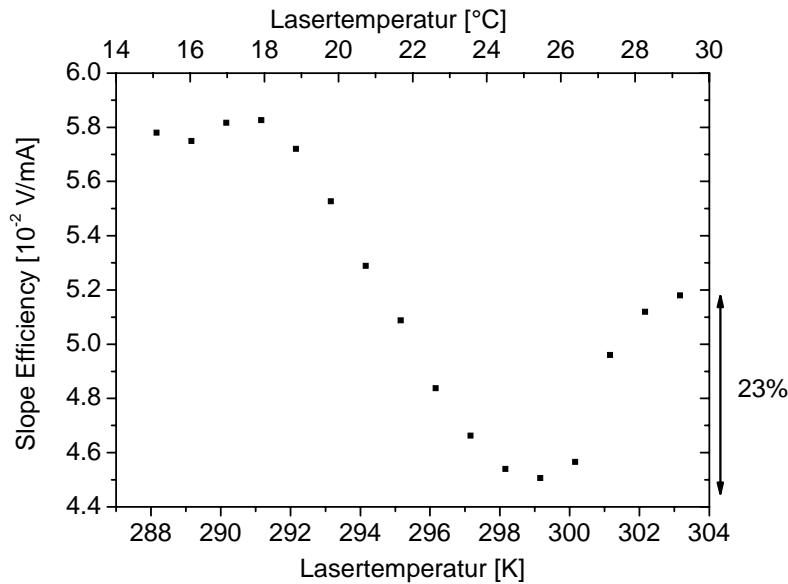


Abbildung 4.3: Slope-Efficiency als Funktion der Betriebstemperatur. Der konstante Verlauf der Slope-Efficiency im Bereich 14 °C – 18 °C entsteht durch unterschiedliche Durchstimmraten der Gainmode und Fabry-Perot-Mode. Das Verhalten bei Temperaturen ab 23°C weicht stark vom erwarteten linearen Verlauf ab und weist eine Variation von 22% auf.

Die konstante Slope-Efficiency im Temperaturbereich von 14 °C – 18 °C entsteht durch unterschiedliche Durchstimmraten der Gain-geführten Moden (0.2 nm/K) und der im Gitter erzeugten Fabry-Perot-Moden (0.02 nm/K). Da sowohl Gain- als auch Fabry-Perot-Moden bei sinkenden Temperaturen eine Blauverschiebung aufweisen, beide aber unterschiedliche Durchstimmraten besitzen, verschieben sich die aktiven Fenster der angeregten Moden relativ zueinander. Bei fehlendem Überlapp beider Fenster weichen DFB-Laser von linearen Slope-Efficiency Verhalten ab.

4.1.2. Statisches Strom und Temperatur-Abstimmverhalten

Neben der emittierten Lichtleistung des Lasers, zeigt auch die Laserwellenlänge unter statischen Änderungen ein charakteristisches Strom- und Temperaturverhalten. Da zur präzisen Wellenlängenbestimmung für den Wellenlängenbereich von 2.7μm kein kommerzielles Wavemeter zur Verfügung stand, wurde zur Bestimmung des spektralen Stromabstimmverhaltens ein **Fourier-Transformations InfraRot-Spektrometer (FTIR)** der Firma Bruker mit einer spektralen Auflösung von 0.07cm⁻¹ verwendet. Die für eine gegebene Betriebsparameterkombination für Lasertemperatur und Betriebsstrom emittierte Wellenlänge wurde durch die spektrale Lage des Hauptmaximums des Emissionsspektrums bestimmt. Um eine verfälschende Beeinflussung der Messdaten durch atmosphärischen H₂O-Dampf zu unterdrücken, wurde die Lasereinkoppeloptik in einem mit getrockneter Luft gespülten Behältnis platziert. Der Taupunkt dieser Luft von -70°C entspricht einer Volumenkonzentration von ~3ppm. In der Realität wird allerdings, selbst nach mehreren Stunden Spüldauer, nur eine mittlere H₂O Konzentration von etwa 50-70ppm erreicht. Diese erreichte H₂O-Hintergrundkonzentration ist allerdings bei den durchgeführten Messungen ausreichend niedrig. Die gezeigten Messungen beschränken sich hier auf die später im Experiment verwendeten Betriebsparameter bei einer Betriebstemperatur von 28.5°C.

Der unter statischen Bedingungen erreichte Wellenlängenhub des Lasers stellt dabei die Obergrenze des erzielbaren Abstimmereichs dar. Oberhalb der Schwellstromstärke von 54mA zeigt sich eine quadratische Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge von der Temperatur (Abbildung 4.4, links).

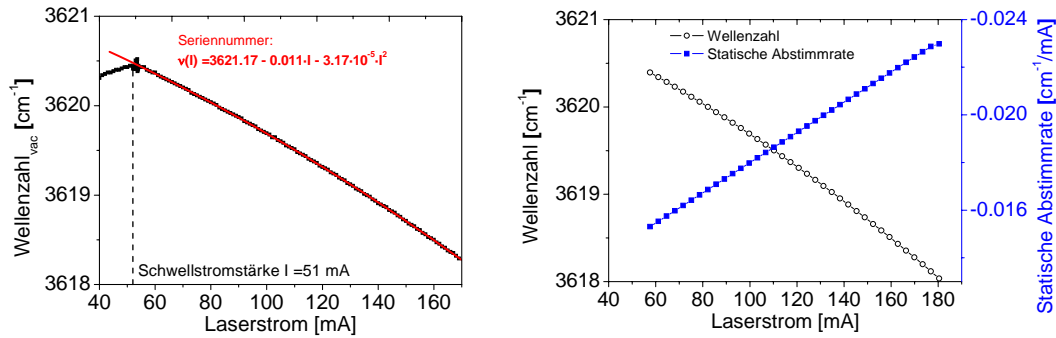


Abbildung 4.4: Links: Mit FTIR-Spektrometer bestimmtes statisches Abstimmverhalten des Lasers bei einer exemplarischen Betriebstemperatur von 28.5°C und quadratischem Fit. Rechts: Die statische Abstimmrate $d\nu/dI$ variiert über den gesamten Strombetriebsbereich um 53%

Die statische Abstimmrate $d\nu/dI$ (Abbildung 4.4, rechts) zeigt über den Modulationsbereich des Lasers oberhalb des Schwellstromes eine Änderung von 53%.

Bei dieser strominduzierten Abstimmung der Wellenlänge zeigen sich im statischen Betrieb keinerlei Modensprünge, wodurch der Laser über den gesamten spektralen Abstimmbereich für Konzentrationsmessungen eingesetzt werden kann. Die erzielbare maximale Abstimmtiefe mit 2.1 cm^{-1} macht den Laser selbst für die Bestimmung sehr hoher Konzentrationen geeignet. Für die erwarteten H_2O -Konzentrationen von 8000-10000ppm unter Normalbedingungen beträgt die durch eine HITRAN-Simulation bestimmte $1/e^2$ -Linienbreite der Absorptionsstruktur 0.57 cm^{-1} . Dies stellt einen noch akzeptablen Bereich der Absorptionslinienbreite für TDLAS-Messungen unter den gegebenen Bedingungen dar.

Die Effekte der Temperaturänderung auf die Emissionswellenlänge und den anhand der Linienselektion (Kap. 3.1.2) ausgewählten und mit dem Laser zugänglichen Spektralbereich bei typischen erwarteten atmosphärischen Umgebungsbedingungen zeigt Abbildung 4.5. Die Identifikation der einzelnen Linien erfolgte dabei durch einen Vergleich der mit HITRAN04 simulierten Absorptionsspektren für H_2O und CO_2 .

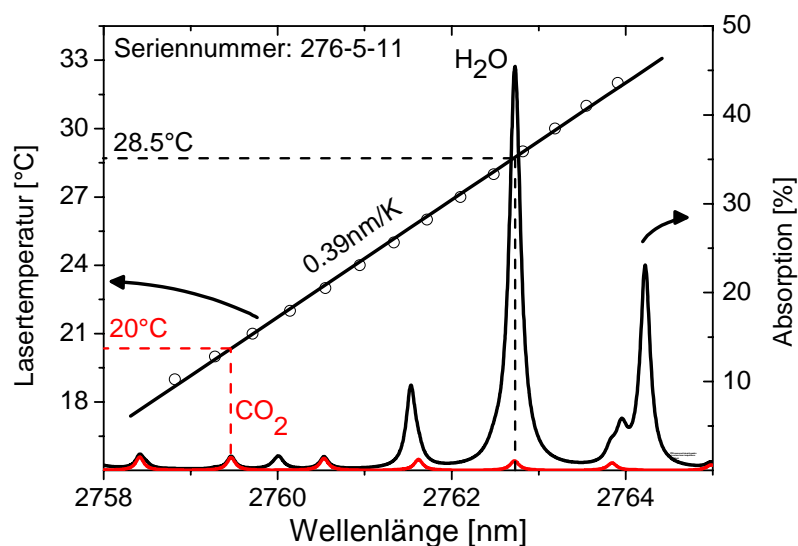


Abbildung 4.5: Statisches Temperaturverhalten des Lasers und mittels HITRAN04 Datenbank simulierte, mit diesen Temperaturbereich zugängliches Absorptionsspektrum.

Der zugängliche Spektralbereich erstreckt sich, im Rahmen normaler Laserbetriebsparameter von $18\text{--}32^\circ\text{C}$, über etwa 6 nm mit einem konstanten quasi-statischem Temperatur-

tuningkoeffizient von $0.39 \pm 0.032 \text{ nm/K}$ ($6.66 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$). Der ermittelte Wert weicht deutlich von den Herstellerangaben für baugleiche Laserdioden von 0.25 nm/K ab und zeigt die Notwendigkeit einer ausführlichen und individuellen Lasercharakterisierung.

Legt man ein, im Standardbetrieb durchaus erreichbares, Betriebstemperaturintervall von $-10^\circ\text{C} - 30^\circ\text{C}$ zu Grunde, ergibt sich ein spektral zugänglicher Bereich von 15.6 nm (26.64 cm^{-1}). Die selektierte Absorptionslinie $523 \rightarrow 422$ kann bei einer Betriebstemperatur von 28.5°C für H_2O -Konzentrationsmessungen verwendet werden.

Durch die Überlagerung des H_2O -Absorptionsspektrums mit der CO_2 -Absorptionsbande ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit, den Laser zu CO_2 -Konzentrationsmessungen über die CO_2 -Absorptionslinie R12e bei $\nu_{\text{vac}} = 3622.49 \text{ cm}^{-1}$ zu verwenden. Dies erfordert zwar eine Umstellung der Laserbetriebsparameter, ermöglicht so aber eine, mit nur geringem Zeitversatz von wenigen Sekunden durchführbare, absolute $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ Konzentrationsbestimmung.

Die erwarteten räumlichen Änderungen der CO_2 -Konzentration in Blattnähe sind bisher nicht quantifiziert und die mittleren CO_2 -Austauschraten von Pflanzenblättern mit etwa $10 \mu\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ liegen in etwa zwei Größenordnungen unterhalb der H_2O -Austauschraten [105]. Daher ist bei den bisher erreichbaren Auflösungsgrenzen von $5 \cdot 10^{-4} \text{ OD}$ eine hochauflösende absolute *in-situ* Messung der CO_2 -Austauschprozesse eines Blattes mit einer Konzentrationsauflösung von 5 ppm erst ab Absorptionsstrecken größer als 29 cm möglich. Bei bisher erzielten Auflösungsgrenzen und erwarteten optischen Dichten kann eine verlässliche CO_2 -Bestimmung daher nicht direkt an der Blattoberfläche sondern ausschließlich extraktiv erfolgen. Einzig cw-Quantenkaskadenlaser wären in der Lage, CO_2 -Absorptionslinien höherer Absorptionsstärke zu untersuchen.

4.1.3. Spektrale Charakterisierung

Die spektrale Qualität eines DFB-Lasers ist von entscheidender Wichtigkeit für absolute Konzentrationsmessungen mittels TDLAS. Zu unerwünschten Störungen tragen dazu in erster Linie eventuelle, plötzliche Änderungen der Laseremissionswellenlänge, sog. Modensprünge [106] sowie Multimode-Betriebszustände des Lasers bei. Zusätzlich auftretende Effekte durch inkohärentes Licht müssen, gerade bei erstmalig eingesetzten Lasertypen, bestimmt werden. Dieses inkohärent emittierte Licht zeigt breitbandigen Charakter und überlagert die vermessene Absorptionslinienstruktur additiv, was mit einer Verminderung der erzielbaren Konzentrationsauflösung einhergehen kann.

Das mittels eines FTIR-Spektrometers einer spektralen Auflösung von 0.07 cm^{-1} vermessene, wellenzahlaufgelöste Emissionsspektrum bei einer Lasertemperatur von 28.5°C und einem Betriebsstrom von 100 mA zeigt Abbildung 4.6. Das Seitenmodenunterdrückungsverhältnis (SMSR) von -28 dB weist den Laser als geeignet für gasanalytische TDLAS-Untersuchungen aus. Aufgrund der spektralen Auflösung des FTIR-Spektrometers von 0.07 cm^{-1} war eine Abschätzung der in den Nebenmoden enthaltenen gesamten Emissionsleistung anhand der Spektralanalyse nicht möglich.

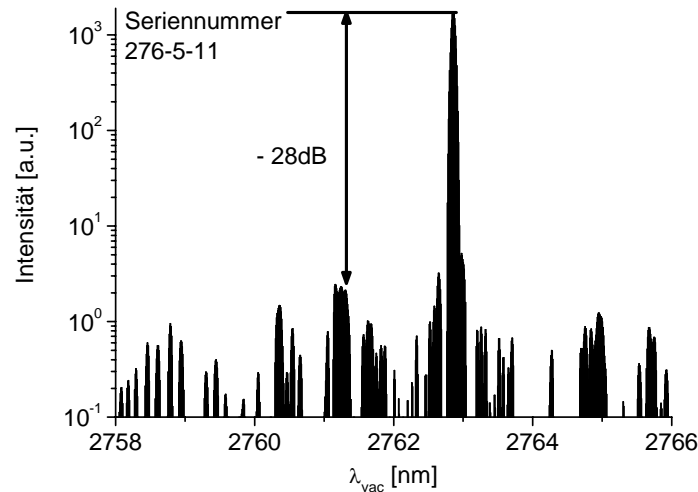


Abbildung 4.6: Emissionsspektrum bei einer Betriebstemperatur von 28.5°C und einer Stromstärke von 100mA. Das ermittelte Seitenmodenunterdrückungsverhältnis von -28 dB ermöglicht einen Einsatz des Lasers für TDLAS-Messungen.

Das mittels eines FTIR-Spektrometers vermessene laserstrominduzierte Emissionsverhalten des Lasers (Abbildung 4.7) zeigt die Entwicklung des bei unterschiedlichen Wellenlängen emittierten Laserlichts. Man erkennt deutlich den zu Abbildung 4.4 identischen Verlauf der Lage des Emissionsmaximums, als auch die nach Überschreiten des Schwellstromes ansteigende Laserleistung in der Zentralmode des Spektrums. Die Anteile der Nebenmoden am Emissionsspektrum zeigen im Rahmen der erzielbaren Auflösung nur geringe Variationen im unteren Intensitätsbereich bis 10 Skaleneinheiten.

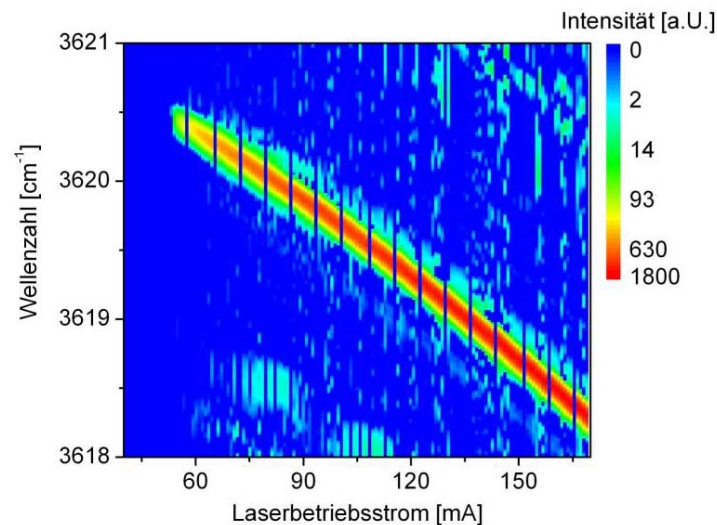


Abbildung 4.7: Logarithmisch dargestelltes Falschfarben-Emissionsspektrum des 2.7µm-Lasers als Funktion des Laserstromes bei einer Betriebstemperatur von 28.5°C. Die Verstärkung der in der Hauptmode liegenden Emissionsleistung um das 3.6-fache nach Einsetzen der Lasertätigkeit bei 55mA bis zum Erreichen der Maximalstärke bei 160mA verdeutlicht die starke Amplitudenmodulation des Lasers.

Typischerweise zeigen DFB-Diodenlaser einen stetigen Anstieg der Seitenmodenunterdrückung im Schwellstrombereich bis zum Erreichen eines stabilen SMSR im Normalbetrieb. Aufgrund der Amplitudenmodulation des Lasers können daher im Niederstrombereich der Lasermodulationsperiode Multimode-Emissionen auftreten. Da sich die durch Multimode-Emissionen beeinflussten Anteile des Lasersignals nicht für TDLAS-Messungen nutzen lassen^[107], ist für eine präzise Auswertung die Kenntnis des maximal nutzbaren Bereichs des Lasersignals unabdingbar.

Der starke Anstieg der SMSR im Bereich des Schwellstromes von 44 mA – 55 mA um 16 dB auf einen durchschnittlichen Wert von 23 ± 1.8 dB (Abbildung 4.8) verdeutlicht, dass der Laser nach Überschreiten des Schwellstromes bei 51 mA nicht unmittelbar im erwünschten Single-Mode-Modus arbeiten kann. Reiner Single-Mode-Betrieb wird erst ab einer Laserbetriebsstromstärke von 55 mA erreicht. Dies beschränkt den maximal möglichen Auswertebereich der Lasermodulation auf den Strombereich von 56 – 170 mA. Die obere Grenze ergibt sich dabei durch die maximal mögliche Betriebsstromstärke ohne in die Nähe der möglichen Zerstörschwelle des Lasers zu gelangen.

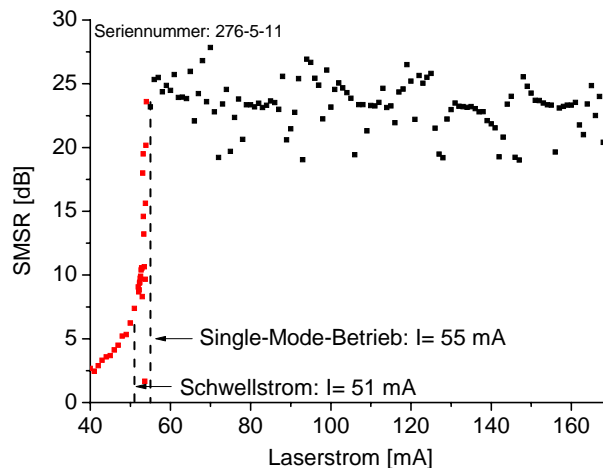


Abbildung 4.8: Stromabhängiges Seitenmodenunterdrückungsverhältnis (SMSR) für eine Lasertemperatur von 28,5°C. Die mittlere SMSR von $23.3\text{dB} \pm 1.8$ dB ab einer Laserbetriebsstromstärke von 55mA ermöglicht die Verwendbarkeit des Lasers für TDLAS Messungen. Die Schwankungen entstehen durch die Definition der hier verwendeten Seitenmodenunterdrückung als Verhältnis der Intensität des Hauptpeaks des Emissionsspektrums zur Intensität des ersten Nebenmaximums.

Die deutlich erkennbaren Schwankungen der SMSR mit Ausreißern entstehen durch die hier verwendete Definition der SMSR. Allerdings befinden sich die gemessenen SMSR-Werte in einem für TDLAS-Messungen zulässigen Bereich und zeigen einen konstanten Single-Mode-Betrieb über den gesamten Strommodulationsbereich.

Die Summe der Anteile der in den Nebenmoden höherer Ordnung enthaltenen Emissionsleistung kann die in der Hauptmode emittierte Lichtleistung unter bestimmten Bedingungen überschreiten, so dass ein reiner Single-Mode-Betrieb nicht gewährleistet ist. Zwar deuten die spektral engen Weiten der Nebenmoden und deren geringe Intensität oberhalb des Schwellstromes auf eine eindeutige reine Single-Mode-Emission hin, jedoch kann die Abstrahlung von breitbandigem, inkohärentem Laserlicht nicht vollständig ausgeschlossen werden. Diese, als **amplified spontaneous emission (ASE)** bezeichnete Lichtemission wäre dem kohärenten Laserlicht überlagert und würde sich auf die Absolutgenauigkeit der Messung und die Rauschqualität des detektierten Signals auswirken.

Durch eine Sättigung der Absorption mittels Erhöhung der Absorptionsstrecke kann der Anteil der ASE am gemessenen Signal bestimmt werden. Die ASE-Bestimmung wurde unter anhand der 523 → 422 Absorptionslinie unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen bei einer Absorptionslänge von 0.704 m bestimmt.

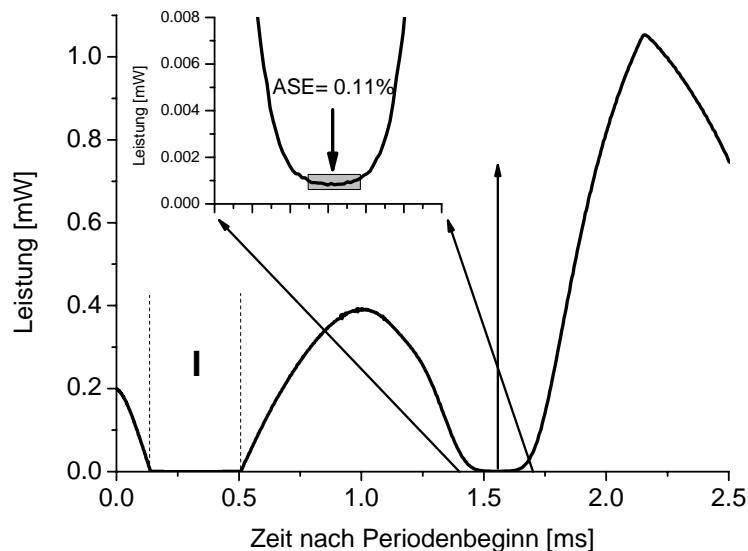


Abbildung 4.9: Bestimmung der ASE für die zur Konzentrationsmessung der H₂O-Linie 523 → 422

Der bei maximaler Sättigung ermittelte Wert der am Detektor auftreffenden Leistung nach Abzug des Offsets (Bereich I in Abbildung 4.9) gibt die durch ASE verursachte Laseremission wieder. Diese beträgt 0.11% des angefitzten Polynoms der Basislinie der am Detektor auftreffenden Leistung an der korrespondierenden spektralen Position. Der Wert der ASE ist im Bereich bereits vermessener DFB-Diodenlaser bei 2.3 μm [104].

4.1.4. Räumliche Emissionsmodenstruktur

Nicht nur die spektrale Reinheit des Laserlichts, sondern auch die Art der im Laser angeregten Moden ist von zentraler Bedeutung für eine Verwendung eines Diodenlasers zur Konzentrationsbestimmung. Man unterscheidet dabei zwischen longitudinalen, in Richtung der Resonatorachse schwingenden, und den senkrecht dazu schwingenden transversalen Moden. Die Struktur des emittierten Laserstrahls ist dabei direkt mit der Art der angeregten Mode verknüpft. Nur bei Anregung der transversalen Grundmode T_{00} zeigt das Emissionsprofil des Lasers einen gaußförmigen Intensitätsverlauf, wobei eine Abweichung von diesem Profil auf transversalem Multimode-Betrieb hinweisen würde. Zur räumlichen Strahlanalyse wurde ein auf zwei gekoppelten Verschiebemosoren basierender Strahlanalysator mittels eines flächig integrierenden Detektors entwickelt. Mit Hilfe dieser Konstruktion konnte das zweidimensionale Laseremissionsfeld durch Verschieben des Detektors schrittweise abgetastet werden. Um die erzielbare räumliche Auflösung zu erhöhen, war der verwendete thermoelektrisch gekühlte MCT-Detektor der Firma Judson (Durchmesser der aktiven Fläche: 1mm) mit einer Irisblende von 0.5 mm Durchmesser versehen. Die bei einem Laser-Detektor-Abstand von 7 mm gemessene Intensitätsverteilung ist in Abbildung 4.10 gezeigt.

Die durch das gemessene Intensitätsprofil parallel zu den Achsen der aktiven Laserfläche gelegten, horizontalen und vertikalen Schnitte zeigen einen nahezu gaußförmigen Intensitätsverlauf. Die leichte Abweichung vom optimalen, gaußförmigen Emissionsprofil entsteht dabei durch eine Faltung der Emissionsstruktur mit den endlichen Detektorausdehnungen. Die elliptische Struktur des Laserstrahls entsteht als Folge von Beugungseffekten des Laserstrahls an der Austrittsfläche des Lasers. Durch die unterschiedlichen Flächenabmessungen des Chips senkrecht zur optischen Achse ergibt sich die elliptische Struktur des Emissionsmusters.

Über die ermittelten Öffnungswinkel (44.2° bzw. 19.3° voller Öffnungswinkel bei halber Maximalintensität), lassen sich für eine spätere notwendige Kollimation des Strahls die numerischen Aperturen für die Kollimationsoptik bestimmen. Um die Verluste durch Überstrahlen der Linse so gering wie möglich zu halten, wird für eine Kollimation eine

Linse hoher numerischer Apertur ($NA > 0.5$) benötigt. Besonders für eine fasergekoppelte $2.7\ \mu\text{m}$ Laservariante spielten diese Vermessungen eine wichtige Rolle.

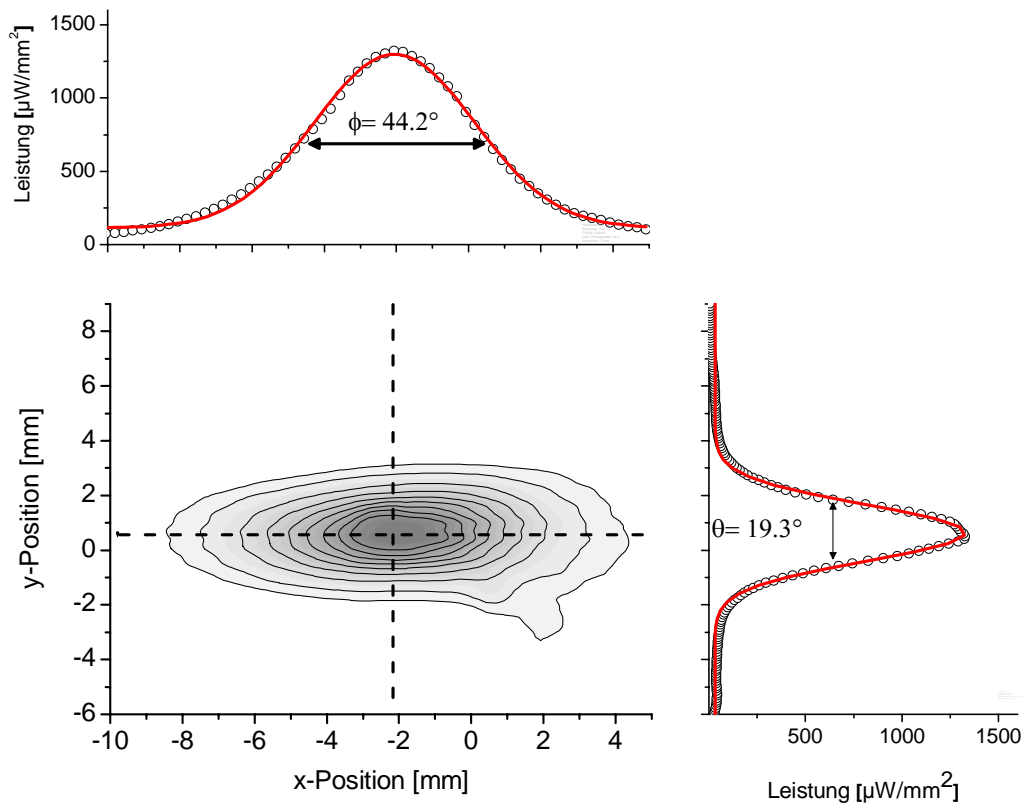


Abbildung 4.10: Die räumliche Intensitätsverteilung des emittierten Laserlichts zeigt die Emissionscharakteristik der T_{00} -Mode. Die deutliche elliptische Form entsteht durch die unterschiedlichen räumlichen Dimensionen des Laserchips senkrecht zur Emissionsrichtung.

4.2. Charakterisierung des dynamischen Laserhaltens

Die schnelle Modulierbarkeit eines Diodenlasers bis in den Megahertzbereich ermöglicht eine hohe Zeitaufösung der Konzentrationsmessungen. Zusätzlich gestattet die Modulierbarkeit durch eine phasenstarre Mittelungsprozedur der aufgezeichneten Lasermodulation eine Rauschunterdrückung der Frequenzabhängigkeit f^n . Um externe Störeinflüsse auf das aktuell gemessene Absorptionssignal zu minimieren, müssen die Modulationsgeschwindigkeit und die Art der phasenstarren Mittelung dabei den experimentellen Bedingungen angepasst werden. Hier wirken sich in erster Linie schnelle Emissions- und Transmissionsschwankungen, wie sie in turbulenten Strömungsprozessen entstehen können, auf die Signalqualität aus. Für eine möglichst hohe Modulationsfrequenz spricht, dass bei konstant gehaltener Mittelungszahl eine höhere zeitliche Auflösung erreichbar ist. Dies ermöglicht Untersuchungen dynamischer Wechselwirkungs- und Austauschprozesse auf einer Zeitskala von bis in den Millisekundenbereich mit hoher Konzentrationsauflösung ^[98].

Laserbauartbedingt lassen sich Lasermodulationsfrequenzen im Megahertzbereich erreichen ^[108]. Durch laserinterne Prozesse kann allerdings die Wellenlänge des emittierten Lichtes der extern vorgegebenen Strommodulation nicht im gleichen Maße folgen, was zu einem nichtlinearen zeitlichen Verhalten der emittierten Wellenlänge führt. Dieses sogenannte dynamische Abstimmverhalten eines Diodenlasers ist zudem eine Funktion der Betriebsparameter des Lasers, Temperatur, Modulationsfrequenz und Modulationsamplitude und daher für den jeweiligen Laserarbeitspunkt zu bestimmen.

Die Bestimmung des dynamischen Tuningkoeffizienten dv/dI erfolgt im Falle des $2.7\ \mu\text{m}$ -Lasers mittels eines im Strahlengang platzierten dotiertem Ge-Etalon der Dicke $L = 2.5402\text{cm}$.

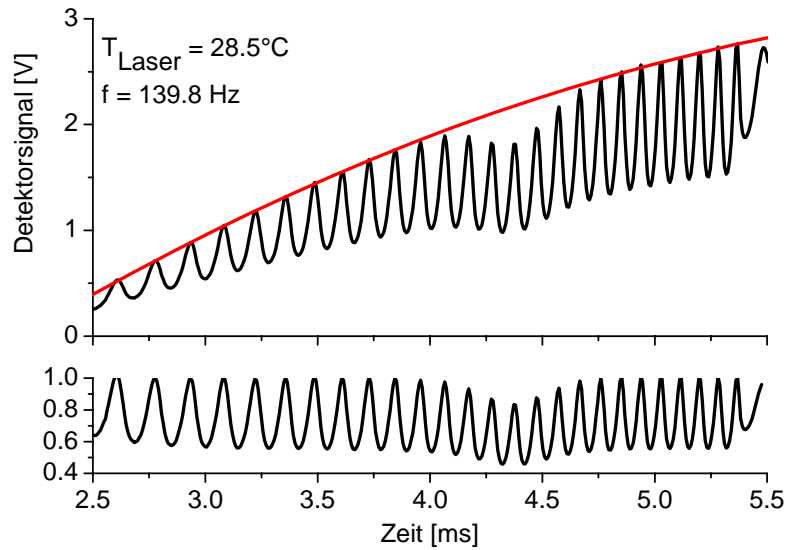


Abbildung 4.11: Rohdaten zur Bestimmung des wellenlängenabhängigen dynamischen Tuningkoeffizienten dv/dI (oben). Der Transmissionseinbruch bei 4.25ms zeigt die Position der $523 \rightarrow 422 \text{ H}_2\text{O}$ -Linie. Der untere Graph zeigt die auf die Transmissionsmaxima normierte Etalonstruktur.

Das dabei entstehende Signal der symmetrischen Dreiecksmodulation ist in Abbildung 4.11 (oben) gezeigt. Die periodischen Transmissionsschwankungen des Signals entstehen dabei durch zeitlich periodische konstruktive und destruktive Interferenzen innerhalb des Etalons. Deutlich zu erkennen ist der Transmissionseinbruch im Zeitbereich von 4.25 ms nach Nulldurchgang der Modulation. Dieser entsteht durch Absorption des Signals durch die $523 \rightarrow 422 \text{ H}_2\text{O}$ -Linie bei 2762.727 nm, bedingt durch die feuchte Laborluft in den Zwischenbereichen von Laser \rightarrow Etalon und Etalon \rightarrow Detektor. Eine Division des gemessenen Transmissionsverlaufs durch die nicht vom Ge-Etalon beeinflusste Lasermodulation und eine Anpassung eines Airy-Modells an den sich ergebenden normierten Transmissionsverlauf (Abbildung 4.11, unten) ergibt über eine nichtlineare Kurvenanpassung das zeitabhängige dynamische Abstimmverhalten dv/dt . Da die Änderung des Betriebsstromes proportional zum zeitlichen Signalverlauf der Modulation ist, ergibt sich somit ebenso dv/dI .

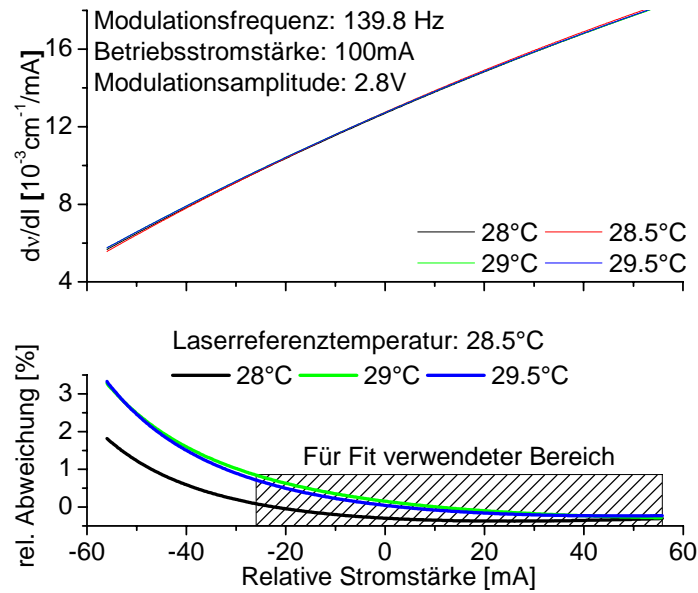


Abbildung 4.12: Betriebsstromabhängige dynamische Tuningkoeffizienten (oben) und Vergleich der dynamischen Tuningkoeffizienten bei Variation der Lasertemperatur um die Betriebstemperatur von 28.5°C (unten). Die Abweichungen während der Strommodulation treten besonders im Niederstrombereich der Lasermodulation hervor und betragen bis zu 3.5%.

Da der Laser während der Experimente ohne eine Abdeckung und somit ohne Abschirmung externer Temperaturschwankungen läuft, ist eine leichte Rückkopplung der Außentemperatur auf die am Laserchip gemessene Betriebstemperatur möglich. Bei 2.7 μm -Lasern der ersten Baureihe war der Temperatursensor nicht direkt mit dem Laserchip verbunden, sondern nur an einem thermischen Kontakt nahe des Laserchips angebracht. Bei Schwankungen der Umgebungstemperatur führt dies trotz konstanter Betriebsbedingungen des Lasertreibers zu geringen Verschiebungen des Laserarbeitspunktes. Der Einfluss der Lasertemperatur auf den Stromverlauf des dynamischen Tuningkoeffizienten zeigt Abbildung 4.12. Dabei beschränkt sich die Untersuchung auf den typisch beobachteten Einfluss im Temperaturschwankungsbereich von $\pm 1.5^\circ\text{C}$ um den Standardbetriebswert von 28.5°C . Trotz der guten globalen Übereinstimmung der dynamischen Tuningverläufe (Abbildung 4.12, oben) bei unterschiedlichen Temperaturen, zeigt sich bei niedrigen Betriebsströmen eine Abweichung von bis zu 3% (Abbildung 4.12, unten). Diese resultiert aus der Anpassung der Modellfunktion an den normierten Transmissionsverlauf im Niederstrombereich der Lasermodulation, da bei der Bestimmung des dynamischen Tuningkoeffizienten ein Single-Mode-Betrieb des Lasers angenommen wird. Der in Abbildung 4.8 gezeigte Verlauf der SMSR zeigt bis zu einer Stromstärke von 54 mA nicht vernachlässigbare Seitenmoden der Laseremission. Der sich daraus ergebende Einfluss auf die Signalqualität des künstlich erzeugten Fringes und das zusätzlich vorhandene Laser- und Detektorrauschen im Bereich des Schwellstromes erschweren zudem eine präzise Anpassung der Modellfunktion in diesem Strombereich. Durch die parallel mit einer Temperaturänderung einher gehenden Verschiebung des Schwellstromes werden bei einem derartigen Vergleich unterschiedliche Rauschanteile im Niederstrombereich der Lasermodulation miteinander verglichen. Da all diese Anteile vor allem im Bereich des Schwellstromes zum Tragen kommen, treten die relativen Abweichungen der unterschiedlichen Tuningverläufe in diesem Bereich verstärkt auf und schwächen sich zu Bereichen der erhöhten Laserleistung hin bis auf weniger als 0.2% ab.

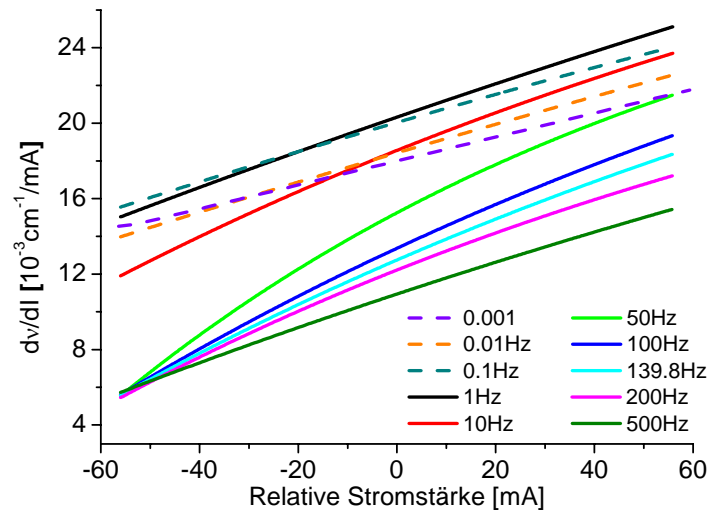


Abbildung 4.13: Dynamische Tuningkoeffizienten für unterschiedliche Modulationsfrequenzen. Die Tuningkoeffizienten bei Frequenzen kleiner als 10Hz sind stark von der PID-Regelung des Peltierelements beeinflusst und weisen daher atypisches Frequenzverhalten auf.

Da für einen gegebenen Arbeitspunkt (d.h. Betriebstemperatur und Höhe der Strommodulation) der Verlauf des dynamischen Tunings eine starke Modulationsfrequenzabhängigkeit zeigt, muss das Tuningverhalten des Lasers bei verschiedenen Modulationsfrequenzen untersucht werden. Im Bereich der Modulationsfrequenzen von 50-500 Hz zeigt sich ein starker Einbruch des Wellenlängenhubs um 41% ($1.8 \text{ cm}^{-1} \rightarrow 1.07 \text{ cm}^{-1}$) (Abbildung 4.14). Die vom typischen Frequenzverhalten abweichende Verläufe der dynamischen Tuningkoeffizienten bei Modulationsfrequenzen im Bereich $0.001 \text{ Hz} \rightarrow 10 \text{ Hz}$ sind durch die Temperaturregelung des Peltierelements beeinflusst. In diesen niedrigen Frequenzbereichen kann die Peltiertemperaturregelung auf die durch den Strom variierte Lasertemperatur reagieren. (Abbildung 4.14).

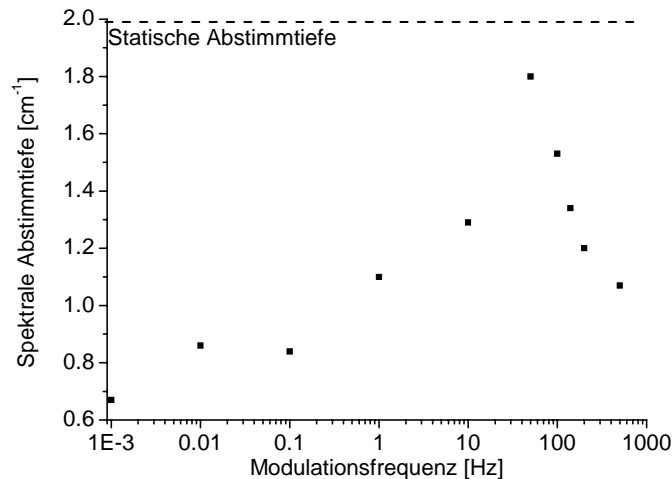


Abbildung 4.14: Modulationsfrequenzabhängigkeit der spektralen Abstimmtiefe des Lasers bei einer Betriebstemperatur von 28.5°C , einer Stromstärke von 100 mA und Modulationstiefe $\Delta I = 54 \text{ mA}$. Das Betriebsstromabhängige Verhalten ist für niedrige Modulationsfrequenzen bis 10 Hz stark von den Einflüssen der Temperaturregelschleife des Peltierelements beeinflusst.

Die umfassend durchgeführte Lasercharakterisierung zeigt die prinzipielle Eignung des neuartigen $2.7 \mu\text{m}$ Lasers zum Einsatz in TDLAS-Spektrometern. Besonders die zeitlich sehr stabilen und monoton ansteigenden Abstimmkoeffizienten (Abbildung 4.13) vereinfachen die Datenaufnahme und direkte Weiterverarbeitung des Signals.

5. Punktmessungen mit 2.7 μ m TDLAS – Spektrometeraufbau

5.1. Ortsfester Freistrahlaufbau

Durch die Verfügbarkeit neuer Diodenlaser im 2.7 μ m-Bereich, lassen sich zunächst kompakt erscheinende Aufbauten realisieren. Berücksichtigt man allerdings die zur Strahlformung notwendigen Komponenten und die dazugehörigen Wegstrecken, vergrößert sich der nötige Aufbau rasch. Besonders in Wellenlängenbereichen ohne standardmäßig verfügbare, transmissive Strahlformungsoptik muss dabei auf reflektive Systeme zurückgegriffen werden, was die freien Wegstrecken deutlich erhöhen kann.

Da sich, gerade für hochaufgelöste Wasserdampfmessungen, signifikante Einflüsse durch parasitäre Absorption ergeben, ist eine Minimierung der externen Wegstrecken wichtig. Zusätzlich erfordert der große Öffnungswinkel des Lasers (Kap. 4.1.3) eine Strahloptik mit hoher numerischer Apertur ($NA > 0.5$) um Intensitätsverluste durch Überstrahlen der Einkoppeloptik möglichst gering zu halten. Außerdem sollte die Optik möglichst kompakt und leicht sein, um in zukünftigen Arbeiten flugzeuggestützte 2.7 μ m-Laser-Hygrometer realisieren zu können.

Im Wellenlängenbereich 2.5 – 3.0 μ m können Linsen aus ZnSe verwendet werden. Bei dieser Art handelt es sich allerdings um speziell auf die jeweilige Laserkonfiguration abgestimmte, asphärische Spezialanfertigungen mit sehr hohen Einzelstückkosten. In jüngster Zeit wurden seitens der Hersteller optischer Komponenten vermehrt Anstrengungen unternommen, in diesem Wellenlängenbereich transmissive, einfach zu handhabende Materialien einzuführen. Die Firma Lightpath bietet zur Laserkollimation seit kurzem kompakte, asphärische Linsen aus dem neuartigen antireflexbeschichteten Material BD-2 mit einer hohen numerischen Apertur von 0.56 an (Abbildung 5.1, links). Eine derartige Linse erlaubt damit unter den bereits vermessenen Strahlparametern (Abbildung 4.10) eine theoretisch erreichbare Transmission von 80%.

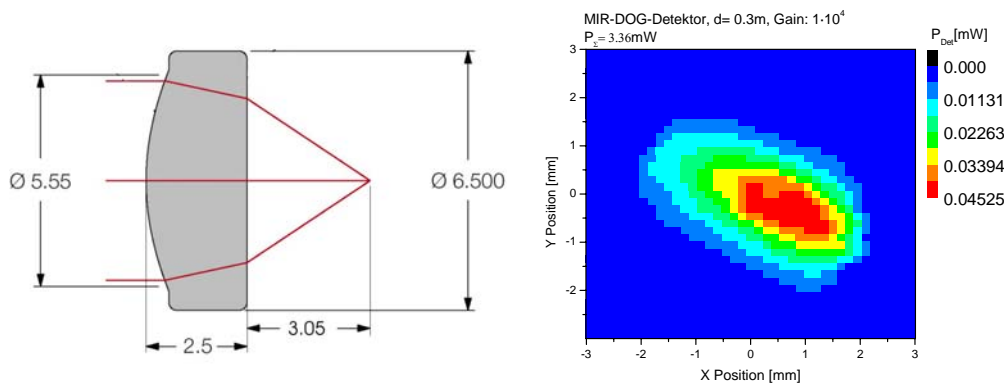


Abbildung 5.1: Abmessungen der zur Kollimation verwendeten asphärischen Linse (links, Quelle: Lightpath Technologies, Angaben in mm) und erzeugtes ellipsoidförmiges Strahlprofil (rechts). Die Pixelauflösung des Strahlprofils beträgt 300 μ m. Die über die Emissionsstruktur integrierte Laserleistung beträgt bei einer Lasertemperatur von 28.5 $^{\circ}$ C und einem statischen Betriebsstrom von 150 mA, $P_L= 3.36$ mW.

Neben den in Abbildung 5.1 gezeigten Linsen, sind ebenfalls BD-2-Asphären mit einer numerischen Apertur von 0.89 erhältlich. Die dafür notwendigen kurzen Arbeitsabstände von 0.3 mm lassen sich allerdings nicht mit den notwendigen Sicherheitsmaßnahmen des Laserschutzes hinsichtlich einer möglichen mechanischen Beschädigung der Laserfacette realisieren. Dies erfordert die Konstruktion spezieller Laser-Schutzkappen, bei gleichzeitig steigenden Anforderungen an die mechanische Stabilität der Einkoppeloptik.

Die mittels des 2D-Verschiebesystems (Kap. 6, Detektordurchmesser 300 μ m) vermessene kollimierte Strahlstruktur in einer Entfernung von 0.3 m, bei einer Betriebstemperatur von 28.5 $^{\circ}$ C und einem statischen Betriebsstrom von 150 mA zeigt Abbildung 5.1, rechts.

Bedingt durch die Halterung der Linse ergibt sich eine maximale große Hauptachse von 4.5 mm, die Länge der kleinen Hauptachse der Emissionsellipse beträgt nahe der Kollimation 2.7mm. Durch Summation über die Einzelpunkte der Messung ergibt sich die mittlere Laserleistung zu 3.36mW, was für Anwendungen in der TDLAS-Messtechnik, insbesondere in störungsfrei durchstrahlten Messvolumina, vollkommen ausreichend ist. Die Abweichung zu den Herstellerangaben ($T_{\text{Laser}} = 25^{\circ}\text{C}$) von 5.5mW erklärt sich zum einen durch die punktweise Abtastung des Strahlprofils mittels eines kreisförmigen Detektors, wodurch nur ein Bruchteil von 77% der vermessenen Rechteckfläche abgedeckt ist. Damit lässt sich die abgestrahlte Leistung zu 4.32mW abschätzen, was einer Abweichung zu den Herstellerangaben von 27% entspricht. Eine Simulation zeigt, dass durch die mechanische Halterung der Linse 21% der Laserleistung abgeschirmt werden, was eine bessere Abschätzung der Laseremissionsleistung von 5.2mW ergibt. Da die gezeigte Vermessung bei einer höheren Temperatur und damit einer 10% niedrigeren Emissionsleistung (Abbildung 4.1) als in den Herstellerangaben durchgeführt wurde, gibt diese Abschätzung im Rahmen der Messunsicherheiten die durch den Hersteller vermessene Gesamtleistung wieder.

Die normalerweise zur Kollimation eingesetzte Linse gestattet ebenso die Fokussierung des Laserstrahls, so dass für weitere Experimente die identische Laser-Linsen-Kombination verwendet werden konnte.

5.2. Konzentrationsstabilität des ortsfesten 2.7 μm -Spektrometers

Vor einer Verwendung des neuartigen 2.7 μm Lasers zur räumlich aufgelösten Vermessung heterogener Konzentrationsfelder, mussten die prinzipiell erreichbaren Konzentrationsauflösungsgrenzen des Spektrometersetups ermittelt werden. Dies geschah anhand eines ortsfest messenden Setups.

Um höhere Laserleistungsdichten und damit auch längere Absorptionsstrecken realisieren zu können, wurde der Laserstrahl mittels einer asphärischen Linse kollimiert (Kap. 5.1). Durch diese Kollimation des Strahls wird Streulicht innerhalb der Messstrecke unterdrückt, was zu einer Unterdrückung möglicher Fringestrukturen führt. Zusätzlich ergibt sich eine höhere Leistungsdichte auf der Detektoroberfläche, so dass thermische Rauscheffekte minimiert werden.

In Abbildung 5.2 ist das Ergebnis einer typischen Auswertung eines ungemittelten Absorptionsprofils gezeigt. Die Modulationsfrequenz des Lasers betrug 139.8 Hz, was zu einer theoretisch erreichbaren Zeitauflösung einer ungemittelten Messung von 7 ms führt. Durch die Struktur der Datenaufnahmesoftware reduziert sich diese maximale Zeitauflösung allerdings auf eine mittlere Rate von $\sim 7\text{-}10$ Hz.

Über die Anpassung eines Voigt'schen Linienmodells an die experimentellen Daten erfolgte die Bestimmung des Flächeninhalts der Absorptionslinienstruktur. Die 1σ -Standardabweichung der Differenz aus Voigt-Modell und experimentell ermittelter Struktur, das Residuum, ergibt die erreichbare Auflösungsgrenze mit einem Residuum von $1\sigma = 2.8 \cdot 10^{-3}$ OD. Setzt man diesen Wert mit der gemessenen Maximalabsorption ($\text{OD} = 0.497$) ins Verhältnis, ergibt sich ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von 178 und damit eine längennormierte Konzentrationsauflösung von 4.1 ppm·m. Diese Auflösung ist dabei von starkem hochfrequenten Rauschen dominiert und schränkt die Sensitivität des ungemittelt messenden Spektrometers deutlich ein.

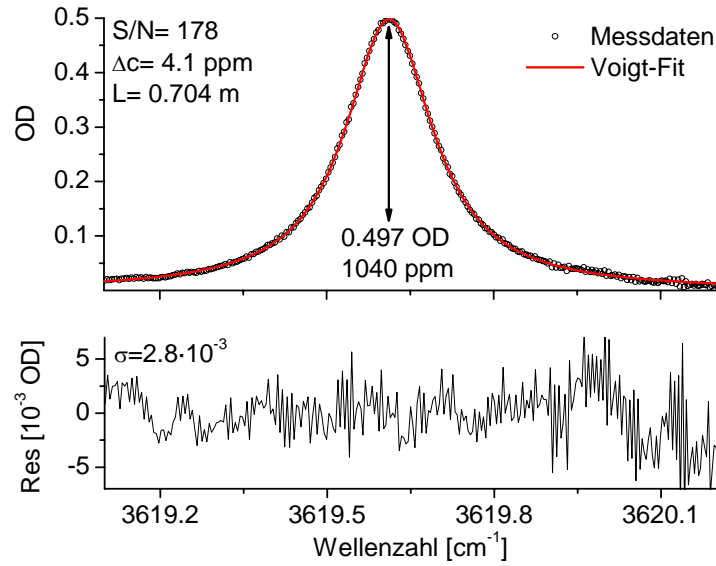


Abbildung 5.2: Typisches ungemitteltes Absorptionssignal des 2.7 μm -Spektrometers unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen (oben) und Residuum aus Voigt-Fit und gemessener Absorptionslinienstruktur (unten). Der Einfluß des Detektorrauschens beschränkt bei ungemittelt aufgenommenen Datensätzen die erreichbare normierte Auflösung auf 4.1 ppm·m.

Durch eine phasenstarre Mittelungsprozedur sequentiell aufgenommener Absorptionsprofile lassen sich diese Rauscheffekte unterdrücken und somit die Sensitivität des Spektrometers erhöhen. Eine Erhöhung der Mittelungszahl bringt allerdings eine niedrigere Zeitauflösung mit sich, so dass ein Kompromiss zwischen maximaler Konzentrationsauflösung bei möglichst hoher Zeitauflösung gefunden werden muss.

Ein probates Mittel zur Stabilitätsbestimmung und Ermittlung der erreichbaren Auflösungsgrenze eines TDLAS-Spektrometers stellt eine Untersuchung der H_2O -Konzentrationsdaten mittels der Allan-Varianz $[\text{109}]$ dar. Die Allan-Varianz $\sigma_A^2(k)$ berechnet sich dabei nach

$$\begin{aligned} \langle \sigma_A^2(k) \rangle_t &= \frac{1}{2m} \sum_{s=1}^m [A_{s+1}(k) - A_s(k)]^2 \\ A_s(k) &= \frac{1}{k} \sum_{l=1}^k x_{(s-1)k+l} \\ s &= 1, \dots, m \quad m = M - 1 \end{aligned} \quad \text{Gl. (50)}$$

und ist eine Funktion der Stichprobengröße k der zeitlichen Messreihe mit Gesamtlänge M und Messwerten x_i . Werden die so ermittelten Werte als Funktion der Stichprobengröße doppelt-logarithmisch aufgetragen, lassen sich die durch Mittelung erreichbaren Konzentrationsauflösungen für die entsprechende Messdauer aus dem Diagramm ablesen. Die Allanvarianz der Konzentrationszeitreihe berücksichtigt dabei nicht nur die spektroskopisch bedingten, sondern auch die durch Druck- und Temperaturvariationen hervorgerufenen Konzentrationsschwankungen.

Zur Bestimmung der Allan-Varianz wurden über einen Zeitraum von 55 Minuten ungemittelte Absorptionsspektren der 523 \rightarrow 422 Absorptionslinie (Abbildung 5.2) mit einer Modulationsfrequenz von 139.8 Hz aufgezeichnet. Zur Stabilisierung der Hintergrundkonzentration wurde das Messvolumen mit trockener Luft einer mittleren Konzentration 1080 ± 45 ppm gespült und unter normalen Laborbedingungen für Druck und Temperatur betrieben. Temperatur und Druck lagen bei 23.37 ± 0.04 °C und 997 ± 0.1 mbar (Abbildung 5.3). Im beobachteten Zeitraum trat eine mittlere Drift der H_2O -Konzentration von nur 15 ppm auf.

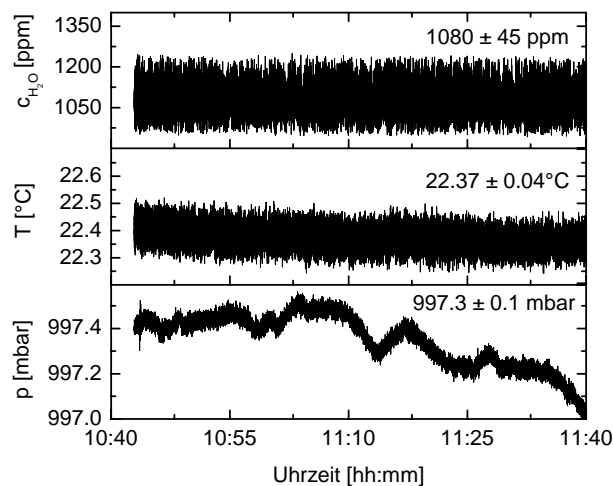


Abbildung 5.3: Originaldatensatz zur Bestimmung der Allanvarianz des statischen 2.7 μ m Spektrometeraufbaus. Wasserkonzentration, Temperatur und Druck wurden über einen Zeitraum von 55 Minuten mit einer Modulationsfrequenz von 139.8Hz aufgezeichnet.

Bei einer Absorptionsstrecke von 70.4 cm ergibt sich im Mittelungsbereich von 1 bis 1600 einzelner Konzentrationswerte der erwartete lineare Abfall der Allan-Abweichung (Abbildung 5.4). Dieser gibt den von weißem Rauschen dominierten Bereich an. Die maximal erreichbare normierte Spektrometerauflösung von 490 ppb·m stellt sich bei einer Mittelungszahl im Bereich von 1600 - 2500 aufeinanderfolgender Konzentrationsmesswerte ein. Die rechnerisch erreichbare normierte Auflösungsgrenze liegt bei einer durch die Datenaufnahmesoftware begrenzten, zeitlichen Auflösung von 250s. Bezogen auf die im Messzeitraum vorherrschende mittlere H₂O-Konzentration von 1080 ppm erhält man ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1550. Für eine mittlere optische Dichte von 0.43 (Abbildung 5.2) ergibt sich aus der Allan-Varianzanalyse im Bereich des optimalen Mittelungsintervalls eine rechnerisch erreichbare Spektrometerempfindlichkeit von $4.1 \cdot 10^{-4}$. Driften von Temperatur Druck und Konzentration im Verlauf der Messung führen ab einer Stichprobengröße $k > 2500$ zu verstärkten Schwankungen zwischen den einzelnen Stichprobenblöcken und damit zu einem Anstieg der Allan-Abweichung bei längeren Stichprobenintervallen. Selbst unter den konstanten mittleren Umgebungsbedingungen ist eine Erhöhung der Mittelungsdauer nicht mit einer weiteren Steigerung der Spektrometerauflösung verknüpft.

Bei der Interpretation der optimalen Mittelungsparameter bzw. Mittelungsdauer muss beachtet werden, dass die aus Abbildung 5.4 ermittelten, optimalen Mittelungsintervalle nur von der Anzahl der gemittelten Spektren abhängig sind. Die real erreichte Datenaufnahmerate kann sich signifikant von der Lasermodulationsfrequenz unterscheiden und ist in erster Linie durch die verwendete Softwarearchitektur beschränkt.

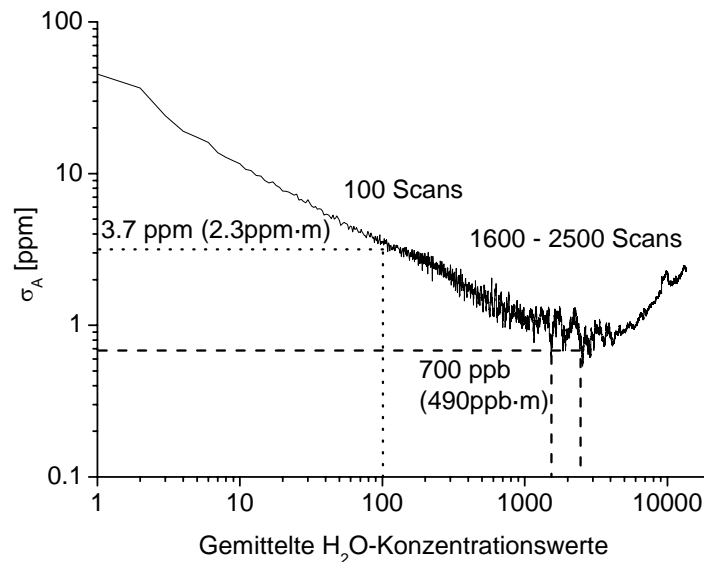


Abbildung 5.4: Allanvarianz des ortsfest messenden Spektrometers bei einer Modulationsrate von 139.8 Hz. Die optimale, längennormierte Spektrometernachweisgrenze beträgt im Bereich der optimalen Mittelungszahlen zwischen 1600 – 2500 gemittelter, einzelner Konzentrationsmesswerte 490 ppb·m.

Bei einer maximal erreichbaren Einzelmodulation-Datenaufnahmerate von 10 Hz wäre bei optimaler Konzentrationsauflösung und der Aufnahme einzelner Vertikalprofile nur eine zeitliche Auflösung von 160 – 250s erreichbar. Dieser Wert lässt sich nur für Untersuchungen quasi-statischer Konzentrationsfelder, deren Konzentrationsschwankungen ein sehr niederfrequentes Zeitverhalten zeigen, verwenden.

Um einen Kompromiss zwischen erreichbarer, rechnerischer Konzentrationsauflösung und zeitlicher Auflösung zu erzielen, wurde für weitere, räumlich nicht auflösende H₂O-Konzentrationsmessungen eine Mittelungszahl von 100 Modulationsperioden gewählt, was unter stabilen Umgebungsbedingungen eine rechnerische Konzentrationsauflösung von 2.3ppm·m gestattet. Bedingt durch die Programmstruktur der Datenaufnahme erreicht man bei bereits gemittelter Datenaufnahme von 100 einzeln getriggerten Modulationsperioden eine typische Zeitauflösung von maximal ~0.6Hz.

5.3. Absolutvergleich von 1.4 μ m und 2.7 μ m-Spektrometern

Im Wellenlängenbereich der Oberton- und Kombinationsbande $2\nu_1$, $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$ bei 1.4 μ m konnten in mehreren zurückliegenden Arbeiten [40,47,110,111] Untersuchungen zur H₂O-Konzentrationsbestimmung unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt werden. Bei Verwendung der 110 \rightarrow 211 H₂O-Absorptionslinie bei $\nu = 7299.43 \text{ cm}^{-1}$ konnte in Vorgängerarbeiten [54,106] eine Absolutgenauigkeit mit einer maximalen Abweichung von 4% erreicht werden.

Um eine Einordnung der erreichbaren absoluten Konzentrationsgenauigkeit des neuartigen 2.7 μ m TDLAS-Systems vornehmen zu können, wurden beide Spektrometer in einer simultanen Anordnung im selben Messvolumen betrieben (Abbildung 5.5). Der horizontale Abstand beider Spektrometersaufbauten betrug 5cm, wobei die Messungen unter Laborbedingungen durchgeführt wurden. Die Temperatur- und Druckmessung erfolgte im Zwischenraum der Aufbauten. Die Temperaturbestimmung wurde mittels eines geeichten Thermoelements der Firma Thermocoax durchgeführt, wobei die Absolutgenauigkeit seitens des Herstellers im Bereich von 20 -100°C mit 0.4% spezifiziert ist. Bei Raumtemperatur ergibt sich somit ein absoluter Temperaturfehler von 0.1K.

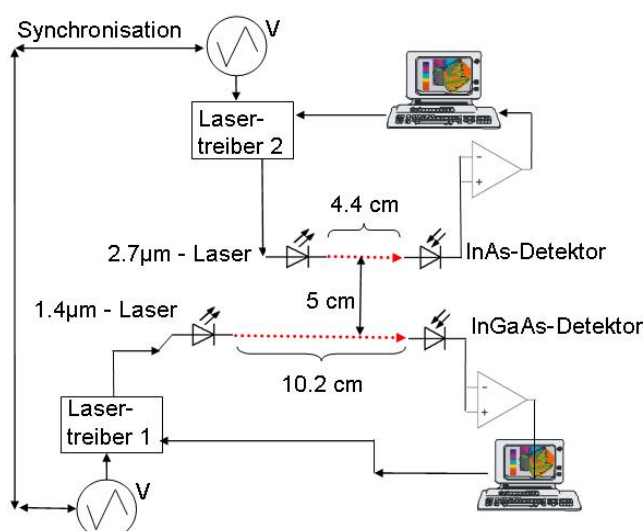


Abbildung 5.5 Aufbau des simultan messenden 1.4 μm - 2.7 μm H_2O -Spektrometers zur Validierung der mit dem neuartigen 2.7 μm bestimmten H_2O -Absolutkonzentrationen.

Bei der Analyse der Rohdaten wurde zur Bestimmung der 1.4 μm - H_2O -Konzentration der in [110] ermittelte Druckverbreiterungskoeffizient von $0.0965 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$ verwendet. Da unter Normalbedingungen im Modulationsbereich von ca. 1.2 cm^{-1} um die untersuchte Absorptionslinie noch Anteile benachbarter Absorptionslinienflanken enthalten sind, wurden diese durch einen Multilinenfit berücksichtigt. Daher wurden in der Datenauswertung des 1.4 μm Spektrometers, analog zu Hunsmann [54], 18 Absorptionslinien mit einer Mindeststärke von $1 \cdot 10^{-23} \text{ cm/Molekül}$ in die Fitprozedur mit einbezogen. Für die Nachbarlinien wurde jeweils ein Voigt-Profil berechnet. Die Fläche und die Position der Hauptlinie $110 \rightarrow 211$ wurden bei der Auswertung durch den Levenberg-Marquardt-Fit frei angepasst. Für die Nachbarlinien wurden HITRAN04-Datensätze für die Druckverbreiterungskoeffizienten und spektralen Positionen verwendet.

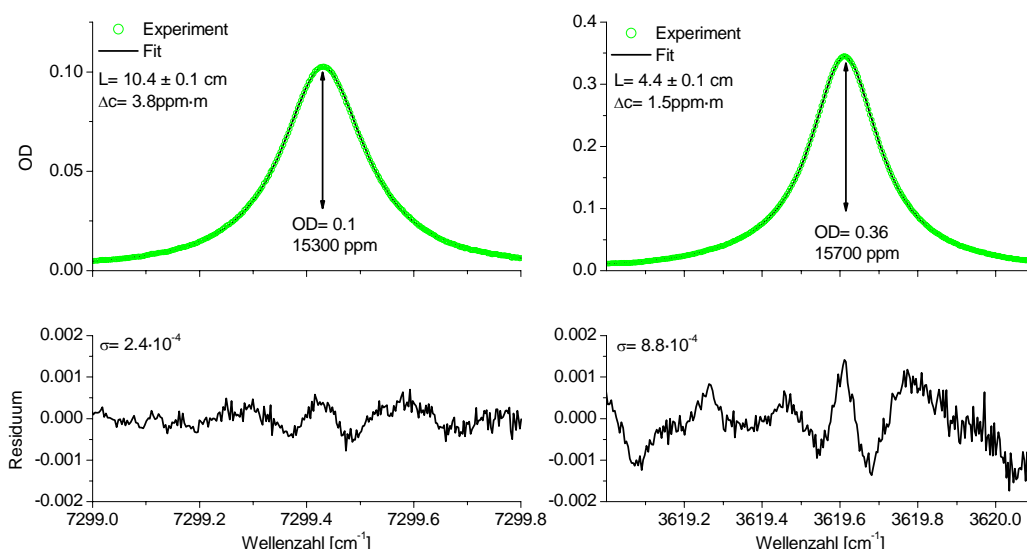


Abbildung 5.6: Gemittelte Absorptionsprofile (100 Lasermodulationen) und Residuen der ortsfesten 1.4 μm (links) und 2.7 μm (rechts) Spektrometeraufbauten. Die längennormierte Auflösungsgrenze des 2.7 μm -Setups von 1.5 ppm·m übersteigt trotz eines 3.6-fach größeren Residuumslevels, die des 1.4 μm Setups um einen Faktor 2.

In der Umgebung der $523 \rightarrow 422$ Absorptionslinie befinden sich im gleichen Wellenzahlbereich nur vier benachbarte Übergänge mit einer Mindestlinienstärke von $1 \cdot 10^{-23} \text{ cm/Molekül}$ auf, die in der Auswertprozedur berücksichtigt werden müssen. Die Ver-

wendung des HITRAN04- Stoßverbreiterungskoeffizienten führte zu einer unzureichenden Anpassung des experimentellen Absorptionsprofils durch das Voigt-Modell, so dass die Linienbreite im Fit als frei berechneter Parameter gesetzt wurde. Somit wurde für die Auswertung des 2.7 μ m-Absorptionssignals ausschließlich auf die in der HITRAN04-Datenbank gespeicherten Werte der Linienstärke zurückgegriffen. Für die betrachtete 523 \rightarrow 422 H₂O-Linie ist der angegebene Linienstärkefehler im Bereich von 5-10%. Die Breiten der zusätzlich berücksichtigten Absorptionslinien wurden ebenfalls anhand der HITRAN04-Werte berechnet. Die in direkter Nähe des Linienzentrums der 523 \rightarrow 422 H₂O-Linie liegende CO₂-Absorptionslinie R8e konnte in den Fitprozeduren aus Stabilitätsgründen nicht berücksichtigt werden. Unter der Annahme atmosphärischer konstanter CO₂-Hintergrundkonzentration von 380 ppm, ergibt sich somit ein zusätzlicher systematischer Fehler der anhand der Linienfläche ermittelten Konzentration von $\sim 2.5\%$.

Um ein hohes S/N-Verhältnis zu erzielen, wurde eine Absorptionslänge des 1.4 μ m-Spektrometers von 10.4 ± 0.1 cm gewählt. Diese Absorptionsstrecke enthält dabei die fasergekoppelte Kollimationsoptik und die darin enthaltene, apparativ bedingte parasitäre Absorptionsstrecke. Durch die sich unter atmosphärischen Bedingungen nur langsam verändernden Umgebungsbedingungen kann davon ausgegangen werden, dass die Gaszusammensetzung innerhalb der Kollimationsoptik sich nahezu im Gleichgewicht mit der Umgebung befindet. Innerhalb des Messzeitraums von 15 Minuten zeigten die gemessenen Konzentrationsverläufe nur langsame Änderungen der H₂O-Konzentration von 500 ppm (3% der Hintergrundkonzentration), so dass dieser Ansatz gerechtfertigt ist. Die freie Absorptionsstrecke des 2.7 μ m-Lasers wurde bei Berücksichtigung der asphärischen Linse zu $4.4 \text{ cm} \pm 0.1 \text{ cm}$ bestimmt.

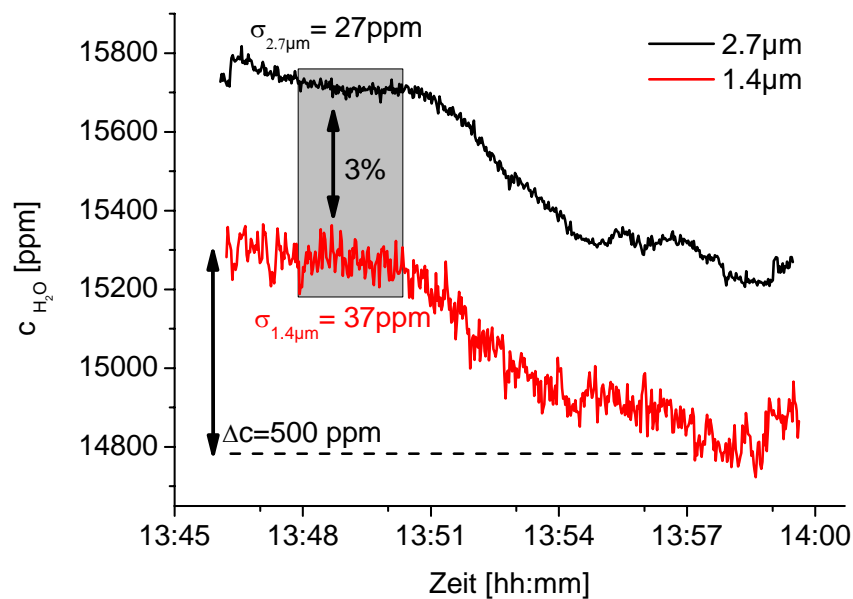


Abbildung 5.7: Vergleich der simultan messenden 1.4 μ m (rot) und 2.7 μ m (schwarz) Spektrometer. Die Abweichung der ermittelten Konzentration lässt sich innerhalb der Fehlergrenzen der Linienstärken $S(T)$ und der Absorptionslängenbestimmung erklären.

Um identische zeitliche Auflösungen von ca. 0.65Hz zu erzielen wurden beide Laserspektrometer bei einer Mittelung 100 einzelner Modulationsperioden betrieben. Die zeitliche Auflösung war in erster Linie durch die verwendete Datenaufnahmesoftware limitiert.

Der Vergleich korrespondierender Absorptionsprofile der beiden Systeme (Abbildung 5.6) zeigt für das 2.7 μ m-System zwar ein 3.5-fach höheres Residuumslevel ($8.8 \cdot 10^{-4}$ OD) als das 1.4 μ m-System ($2.4 \cdot 10^{-4}$ OD), jedoch wird dies durch die stärkeren Absorptionen bei einer gleichzeitig kürzeren Absorptionsstrecke kompensiert. Im Vergleich zu einer Konzentrationsmessung im 1.4 μ m Kombinationsband ergibt sich eine fünffache Steige-

rung der Spektrometerempfindlichkeit, die nur 8.1 ppm·m erreicht. Bei einer normierten Konzentrationsauflösung des 2.7µm-Systems von 1.5 ppm·m und einer angenommenen maximalen Absorptionsstrecke von 10cm führt dies zu einer für spätere H₂O-Konzentrationsmessungen erreichbaren Auflösung von 15ppm.

Bezogen auf die gemessene Hintergrundkonzentration zeigen die simultan aufgezeichneten H₂O-Konzentrationsdaten einem systematischen, konstanten relativen Offset von 3% (Abbildung 5.7). Diese systematische Abweichung ist allerdings im Rahmen HITRAN04-Fehlergrenzen der absoluten Linienstärken $S_{1.4\mu\text{m}}(T)$ und $S_{2.6\mu\text{m}}(T)$, der angenommenen CO₂-Hintergrundkonzentration und Fehler der Absorptionslängenbestimmung ($\Delta L_{1.4\mu\text{m}} = 1\%$, $\Delta L_{2.7\mu\text{m}} = 3\%$) vollständig erklärbar, so dass beide Spektrometer im Rahmen der Messungenauigkeit übereinstimmende H₂O-Absolutkonzentrationen erzielen.

Eine Analyse bei nahezu konstanten H₂O-Level im Zeitraum 13:47 – 13:51 Uhr zeigt ein Konzentrationsrauschen der beiden Systeme von $\sigma_{1.4\mu\text{m}} = 37$ ppm bzw. $\sigma_{2.7\mu\text{m}} = 27$ ppm, was zusätzlich auf eine höhere Konzentrationsstabilität des 2.7 µm-Systems schließen lässt. Dies zeigt abschließend die vielversprechenden Anwendungsmöglichkeiten des 2.7µm-TDLAS-Systems für hochaufgelöste H₂O Konzentrationsmessungen auf kurzen Absorptionsstrecken kleiner als 10 cm.

6. Räumlich auflösendes 2.7 μ m-Spektrometer

Die kurze Absorptionslänge von maximal 10cm bei einer kompakten Bauweise der DFB-Lasers und des verwendeten Detektors ermöglicht die Konstruktion eines räumlich auflösenden H₂O-Spektrometers. Die hierbei erzielten Ergebnisse und entwickelten Analysetechniken zur Spektrometerstabilität sind direkte Vorarbeiten für ein zeitlich und räumlich hochauflösendes, zweidimensional abtastendes H₂O-Spektrometer.

6.1. Experimenteller Aufbau

Da unter statischen Umgebungsbedingungen die Transportprozesse in Blattnähe diffusiv sind, würde eine Verschiebung des Blattes eine simultane Mitbewegung des Konzentrationsfeldes verursachen. Für eine Vermessung der in Blattnähe entstehenden H₂O-Konzentrationsfelder ist eine positionsfeste Montierung des Pflanzenblattes von entscheidender Wichtigkeit, da sich jede Positionsveränderung des Blattes direkt auf die Struktur der ihm anhaftenden H₂O-Gassäule auswirkt. Somit wären die in einem Raumpunkt bestimmten Konzentrationen von der stückweisen Verschubstrecke und Verschubgeschwindigkeit abhängig und daher nur unzureichend reproduzierbar und interpretierbar. Aus diesem Grund ist ein bewegliches Spektrometersetup mit fixiertem Blatt einem statischen Spektrometernaufbau mit veränderbarer Blattposition vorzuziehen.

Die kleinen Abmessungen des Lasers und Detektors ermöglichen die Konstruktion eines beweglichen Spektrometernaufbaus mittels voneinander unabhängig steuerbarer DC-Motoren. Dabei ist die Verschiebeeinheit so ausgerichtet, dass eine Positionierung des Spektrometers über Achsen, senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des Laserstrahls möglich ist (Abbildung 6.1). Durch diese Art des Aufbaus ist eine störungsfreie Vermessung horizontaler oder vertikaler H₂O-Konzentrationsfelder möglich.

Allerdings wird die Zeitauflösung des Systems durch die maximal erreichbare Verschiebegeschwindigkeit nach unten stark begrenzt. Zum einen verfügen die verwendeten DC-Verschiebeeinheiten bei schrittweiser Positionsansteuerung nur über eine verhältnismäßig niedrige Verfahrensgeschwindigkeit von ca. 20mm/s. Da zur räumlich aufgelösten Konzentrationsfeldvermessung periodische Start-Stop-Bewegungen des Spektrometers nötig sind, wirkt sich der schrittweise Vorschub negativ auf die erreichbare Zeitauflösung räumlich getrennter Punkte aus. Die positionsaufgelöste Vermessung eines Konzentrationswertes findet erst nach vollständigem Stillstand der angesteuerten Verschiebeeinheiten statt. Aufgrund der PID-Reglersteuerung der Verschiebeeinheiten bewirkt jeder neue Positioniervorgang eine zeitliche Verzögerung zwischen den einzelnen Messpunkten.

Zwar ließe sich die zeitliche Auflösung durch eine stetige Verschiebung, bei parallel durchgeführter Datenaufnahme geringfügig erhöhen, jedoch entspricht diese Art der Vermessung einer Konzentrationsmittelung des Feldes entlang des Fahrweges.

Unter statischen Umgebungsbedingungen erfordert die Vermessung der H₂O-Konzentrationsfelder in Blattnähe eine möglichst hohe räumliche Auflösung. Daher wurde das Verschiebesystem mit einer schrittweisen Fahrtechnik realisiert.

Somit ist die erreichbare Zeitauflösung einer Konzentrationsfeldvermessung durch die Anzahl der Schritte und somit über die Vorgabe der mechanischen räumlichen Auflösung und Mittelungsdauer der Konzentrationsmessung gegeben.

Eine Aluminium - Gabelkonstruktion aus Laser und Detektor (Abbildung 6.1) ermöglicht die Einstellung unterschiedlicher Absorptionsstrecken um etwaige Außenbereiche minimieren zu können, und dient gleichzeitig der Montage des Laser-Detektor-Systems an den Verschiebemosmotoren.

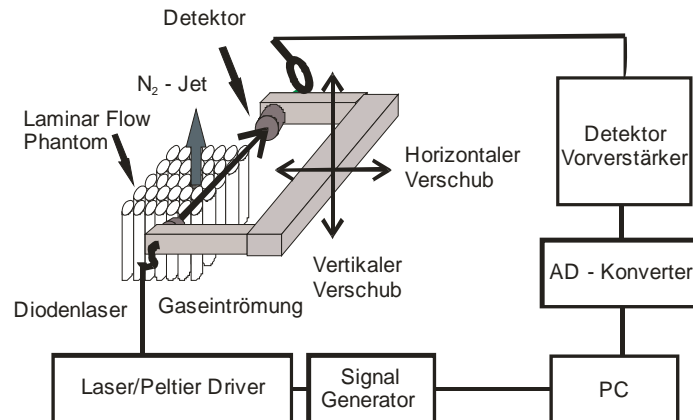


Abbildung 6.1: Schematischer Aufbau des räumlich auflösenden Spektrometers. Der Durchmesser des Laserstrahls wurde durch eine Lochblende vor dem Laser auf einen Durchmesser von 500µm reduziert. Der Abstand der Blende von der Laserfacette betrug 4mm. Zur Unterdrückung möglicher Streulichte effekte wurde ebenso eine Lochblende mit 500µm Durchmesser vor dem MCT-Detektor platziert

Aus Gründen einer möglichst gewichtsparenden und kompakten Realisierung war das verwendete TDLAS-System ohne Kollimationsoptik versehen.

Durch die Verwendung einer Lochblende ($d = 500\mu\text{m}$) ließ sich eine entsprechend hohe räumliche Auflösung erzielen. Diese Blende war in einer Entfernung von 4mm von der Laserfacette platziert, womit sich nach einer Wegstrecke von 10 cm ein Laserdurchmesser von 12mm ergibt. Da bei divergentem Strahlverlauf die erzielbare räumliche Auflösung durch den vom Laserstrahlanteil getroffenen Detektorflächenanteil gegeben ist, wurde zur Erhöhung der räumlichen Auflösung eine weitere Irisblende mit einer Öffnungsweite von 500µm vor der aktiven Detektorfläche angebracht. Zeitgleich unterdrückte diese Blende das auf den Detektor treffende Streulichtlicht.

6.2. Mechanische Stabilität des beweglichen Spektrometers

Im Gegensatz zu ortsfesten Spektrometernaufbauten des Laser-Detektor-Systems (Kapitel 5), erfordert ein verschiebbarer Spektrometernaufbau eine Untersuchung der mechanischen Systemeigenschaften. Da es sich um ein schwingungsfähiges System handelt, kann ad hoc nicht von ausreichender mechanischer und der damit verbundenen notwendigen optischen Stabilität ausgegangen werden. Eine mögliche, durch Vibrationen verursachte Dejustage könnte durch ungewollte Laserstrahlablenkung zu Transmissionschwankungen des Signals und im schlimmsten Fall zu komplettem Signalverlust führen. Zudem ist die Stabilität des Residuums (Beispiel: Abbildung 5.6) bei derartigen Positionswechseln keinesfalls gewährleistet. Dies würde zu einem positionsveränderlichen Residuumverhalten und damit zu einer positionsabhängigen Konzentrationsauflösung führen.

Zur Quantifizierung der beschriebenen Effekte wurde die ortsabhängige Entwicklung der Residuumsstruktur herangezogen. Dabei wurde unter konstanten homogenen Umgebungsbedingungen die Residuumsstruktur unter schrittweiser Verschiebung des Spektrometers an jedem Messort analysiert.

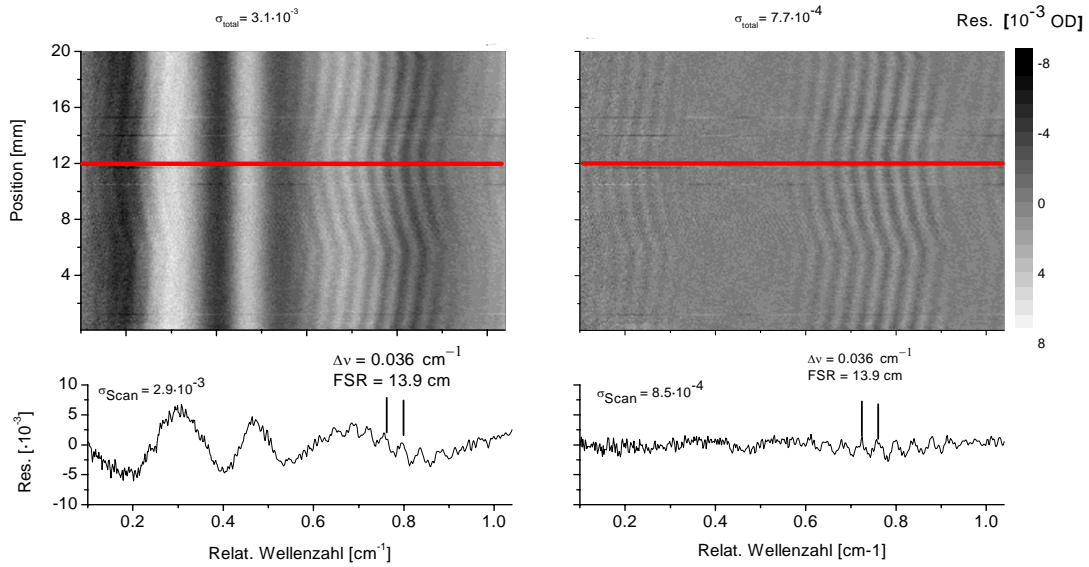


Abbildung 6.2: Entwicklung der Residuumsstruktur bei Verschiebung des Aufbaus in Schritten von 200µm (links) mit einem Residuum von $\sigma_{\text{total}} = 3.1 \cdot 10^{-3}$. Das Korrekturschema ergibt ein Gesamtresiduum von $7.7 \cdot 10^{-4}$ (rechts) und damit eine Verbesserung der Konzentrationsauflösung um einen Faktor 4. Die zeitlich variable spektrale Lage der hochfrequenten Fringes entsteht durch eine Reaktion der Optik auf Temperaturschwankungen der Umgebung.

In der positionsabhängigen Residuumsentwicklung (Abbildung 6.2, links) entspricht jede horizontale Linie einem für einen festen Raumpunkt bestimmten Residuums. Die vertikale Achse bezeichnet die zugehörige räumliche Spektrometerposition. Dabei sind über die räumliche Verschubstrecke von 20mm bei einer Schrittweite von 0.1mm, 200 sequentiell ausgewertete Residuen dargestellt.

Die deutlich hervortretende großskalige Residuumsstruktur ($7 \cdot 10^{-3}$ OD) zeigt unter Positionsveränderungen eine hohe Stabilität und ist stark mit der spektralen Lage der Absorptionslinie 523 → 422 verknüpft. Dabei erkennt man die zeitlich unabhängige Position der CO₂-Absorptionslinie R8e bei einer relativen Wellenzahl von 0.48 cm^{-1} . Zudem zeigt das positionsaufgelöste Residuum (Abbildung 6.2, links oben) hochfrequente Fringes einer Amplitude von $2 \cdot 10^{-3}$. Diese zeigen zwar eine spektrale Lageänderung, allerdings sind diese unabhängig von der Lage der H₂O-Absorptionslinie und räumlichen Spektrometerposition. Über den Wellenzahlabstand der Maxima von $\Delta\nu = (3.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ lässt sich dieser Einfluss einer interferierenden Wegstrecke der Streckenlänge von $13.9 \pm 0.7 \text{ cm}^{-1}$ zuordnen.

Da sich die großskalige Residuumsstruktur als zeitlich konstant erweist, lassen sich die dominierenden Strukturen rechnerisch entfernen und erlauben so die Ermittlung der durch spektral veränderliche Fringes und Rauschen bedingten Konzentrationsauflösungsgrenze. Zu diesem Zweck wird das, über den gesamten Messzeitraum gemittelte, Residuums von den einzelnen Residuen subtrahiert (Abbildung 6.2, rechts). Nach dieser Prozedur sind nur noch zeitlich variierende, aber relativ zueinander wellenzahlstabile Strukturen und hochfrequentes Rauschen erkennbar. Dadurch ergibt sich eine etwa 4-fache Verbesserung der ursprünglich erzielten Konzentrationsauflösung ($2.9 \cdot 10^{-3} \rightarrow 8.5 \cdot 10^{-4}$). Dieses Korrekturschema ermöglicht die Separation der rauschbedingten Konzentrationsauflösung von zeitlich stabilen Residuumsstrukturen.

Die über alle Spektrometerpositionen gemittelte Standardabweichung (1σ) von $3.1 \cdot 10^{-3}$ OD reduziert sich durch das Korrekturschema auf $7.7 \cdot 10^{-4}$ OD. Unter der Annahme einer typischen H₂O-Hintergrundkonzentration von 10000ppm (0.8 OD bei 8cm Absorptionsstrecke) lässt sich bei einer Modulationsfrequenz von 139.8 Hz und einer 100-fachen Mittelung der Modulationsperioden ein Signal-Rausch-Verhältnis von 1040 und damit eine normierte Spektrometerempfindlichkeit von 900ppb·m erreichen. Zugleich zeigt die

Reduktion der Residuumsstruktur die mechanische Stabilität der Spektrometerkonstruktion.

6.3. Vermessung räumlich heterogener H_2O -Phantome

Für eine spätere, pflanzenphysiologische Anwendung des ortsauflösenden Spektrometers, müssen die erreichbaren räumlichen Konzentrationsauflösungen validiert werden. Selbst unter homogenen Licht- und Temperaturfeldern fixierte Pflanzenblätter weisen räumlich heterogene und zeitlich variable Strukturen der Photosyntheseaktivität auf [³⁴], was ad hoc auf eine mögliche räumlich heterogene Transpirationsstruktur schließen lässt. Durch diese physiologische Aktivität und etwaiger Rückkopplungen der umgebenden Atmosphäre auf das System, lässt sich mittels des Blattes kein präzise definiertes und kontrollierbares H_2O -Feld erzeugen.

Eine Validierung der erzielbaren räumlichen Spektrometauflösung kann daher nicht an einem derartigen System erfolgen. Zu einer entsprechenden Charakterisierung muss daher auf fest vorgegebene, bekannte Konzentrationsverteilungen, sogenannte Phantome, zurückgegriffen werden. Bei deren Auslegung ist besonders auf eine deutliche Trennung unterschiedlicher H_2O -Konzentrationsbereiche zu achten.

6.3.1. Design des H_2O -Phantoms

Ruhende, gasförmige Konzentrationsfelder verlieren durch Diffusion ihre ursprünglich fest vorgegebenen Konzentrationsgrenzen, wodurch scharfe Konzentrationsstufen im Laufe der Messzeit aufweichen. Innerhalb laminar strömender Medien sorgt das strömende Gas für einen kontinuierlichen Abtransport des diffundierenden Stoffes und sorgt somit für eine Unterdrückung der Diffusionsverbreiterung des untersuchten Konzentrationsfeldes. Die damit erzeugten Konzentrationsfelder eignen sich daher für eine Charakterisierung der räumlichen Spektrometauflösung.

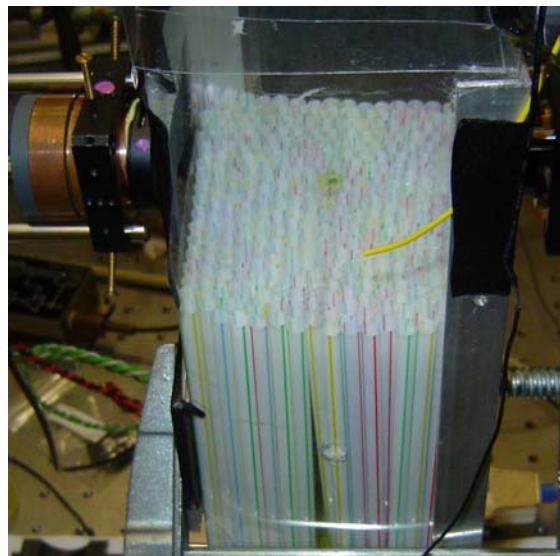


Abbildung 6.3: Ansicht der räumlich heterogenen H_2O -Konzentrationen generierenden Strömungseinheit (Fläche 8 x 8 cm). Durch die mittige Platzierung einer N_2 emitierenden Düse (Bildmitte) wurde ein künstliches, räumlich heterogenes Konzentrationsfeld mit bekannten Abmessungen erzeugt. Der Durchmesser der N_2 -Düse betrug 4mm.

Zur Charakterisierung der räumlich auflösbaren Konzentrationsgradienten wurde daher ein heterogen aufgebautes H_2O -Konzentrationsphantom mit einer N_2 -Punktquelle für strömende Gase konstruiert (Abbildung 6.3). Bei sich transversal (senkrecht zur Strömungsrichtung) bewegendem Spektrometer führt N_2 -Jet zu einer definierten Abreicherung der H_2O -Konzentration entlang der Sichtlinie. Die bei dieser Traverse gemessenen

räumlichen H_2O -Konzentrationsgradienten dienen der Bewertung der räumlichen Auflösung und der Sensitivität des Laserspektrometers.

Die Strömung wurde über einen CPU-Ventilator erzeugt, der die angesaugte Luft durch eine Röhrenkonstruktion ($d = 4\text{ mm}$) in den Messbereich leitete. Diese Röhrenkonstruktion sorgte, neben einer gleichmäßigen Verteilung der H_2O -Konzentration, bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0.5 m/s für die Ausbildung eines laminaren Strömungsprofils. In diesem homogenen H_2O -Konzentrationsfeld der Abmessung $8 \times 8\text{ cm}$ befand sich ein radialsymmetrischer Stickstoff-Jet mit einem Düsendurchmesser von 4 mm . Um turbulente Mischungsprozesse an den Rändern des Jets zu minimieren, wurden die Strömungen des Jets und der umgebenden, angefeuchteten Luft auf identische mittlere Geschwindigkeiten von $\sim 50\text{ cm/s}$ angeglichen. Die Übereinstimmung der Strömungsgeschwindigkeiten wurde über eine visuelle Überprüfung der laminaren Strömungsstrukturen unter Verwendung von rauchiger Luft bestätigt. Innerhalb des Messvolumens waren keine turbulenten Strukturen auf einer Skala von 1 mm erkennbar.

Um den Einfluss turbulenter Mischungsprozesse in der oberen Jetregion auf die Konzentrationsgradienten zu vermeiden, wurde das Feld ausschließlich 3 mm oberhalb des Düsenausgangs vermessen. Zur Unterdrückung optischer Störungen oder außerhalb des Messvolumens liegender Anteile des Laserstrahls wurde auf die Verwendung optischer Zugänge über Fenstermaterialien verzichtet. Das aus Laser und Detektor bestehende System befand sich 2 mm innerhalb des Strömungsfeldes. Dadurch wurden zusätzlich parasitäre Absorptionsstrecken außerhalb des eigentlichen Messvolumens vermieden.

Der Durchmesser des Laserstrahls wurde, wie zuvor, mittels Blenden auf einen effektiven Strahldurchmesser von $520\text{ }\mu\text{m}$ reduziert (Kapitel 6.1). Die horizontale, mechanische, Schrittweite betrug $500\text{ }\mu\text{m}$.

Durch schrittweise Horizontalverschiebung des Laser-Detektor-Setups entstehen aufeinanderfolgende sichtlinienintegrierte, in horizontaler Dimension aufgelöste Profile des heterogenen H_2O -Konzentrationsfeldes.

6.3.2. Bestimmung der räumlichen Spektrometerauflösung

Analog zu Kapitel 5.2 wurde für jeden Messpunkt eine konstante Mittelungsrate von 100 einzeln getriggelter Lasermodulationsperioden gewählt. Damit ließ sich ein Bereich von 40 mm innerhalb von 240 s vermessen.

Ein sich typischerweise ergebendes sichtlinienintegriertes Absorptionssignal im Bereich des homogenen Konzentrationsfeldes zeigt Abbildung 6.4.

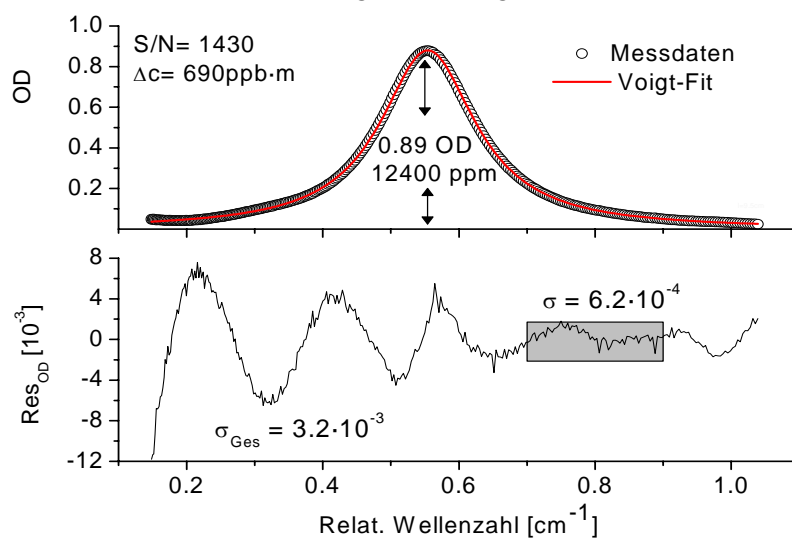


Abbildung 6.4: Typisches Absorptionsprofil und Residuumsstruktur bei Vermessung des H_2O -Phantoms. Die deutlich hervortretende großskalige aber stabile Fringestruktur limitiert die Auflösung des Setups auf $3.47\text{ ppm}\cdot\text{m}$, wohingegen das durch weißes Rauschen dominierte Residuum (grau) eine Auflösung von $690\text{ ppb}\cdot\text{m}$ ermöglicht.

Die über den angefitteten Spektralbereich (0- 1.05 relat. Wellenzahlen) bestimmte Standardabweichung ($\sigma_{\text{Ges}} = 3.2 \cdot 10^{-3}$) ergibt ein Signal-Rausch-Verhältnis von 280 und damit eine normierte Konzentrationsauflösung von 3.45 ppm·m.

Das Residuum zeigte auch hier eine konstante Struktur. Dies ermöglichte die Anwendung des in Kap. 6.2 beschriebenen Korrekturschemas, wodurch sich ein mittleres Rauschen von $6.2 \cdot 10^{-4}$ ergab. Somit erreichte das System eine optimierte normierte Konzentrationsauflösung von 690 ppb·m.

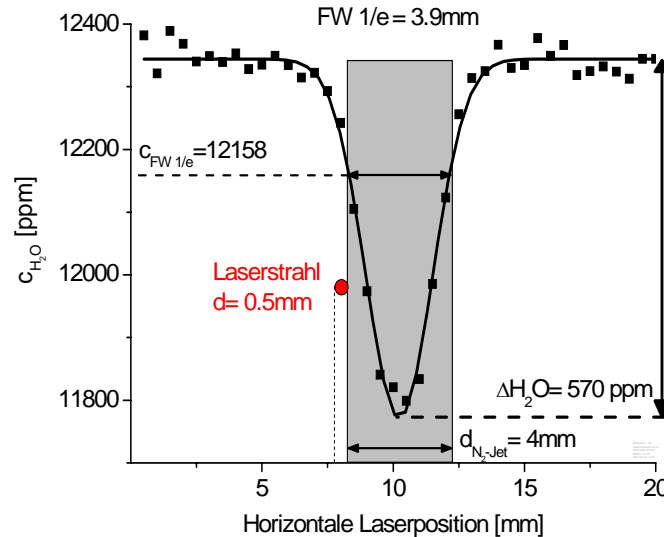


Abbildung 6.5: Zur Bestimmung der erzielbaren räumlichen Spektrometernaflösung lateral aufgelöstes Wasserdampfprofil in Umgebung eines N_2 -Jets (grauer Bereich, $d = 4 \text{ mm}$). Die Düse ist in einem homogenen, laminaren, befeuchteten ($c = 12.350 \text{ ppm} = 45.2\% \text{ RH}$) Strömungsfeld positioniert. Der Laserstrahl ($d = 500 \mu\text{m}$) und turbulente Effekte erzeugen dabei eine horizontale Konzentrationsverbreiterung.

Die durch den Jet unbeeinflussten Bereiche (0 – 6 mm und 14 – 20 mm) (Abbildung 6.5) weisen einen konstanten H_2O -Gehalt ($c = 12350 \text{ ppm}$) bei einer mittleren Fluktuation (1σ) von 22 ppm auf ($\text{RH} = 45.2 \pm 0.08\%$).

Unter Annahme eines stufenförmigen Konzentrationsverlaufs des N_2 -Jets, der im homogenen Außenbereich gemessenen H_2O -Konzentration und der Experimentabmessungen ergibt sich eine erwartete mittlere H_2O -Abreicherung von 625 ppm. Der experimentell bestimmte Konzentrationseinbruch des H_2O -Signals beträgt $570 \pm 66 \text{ ppm}$.

Da im Realfall nicht von einem idealisierten stufenförmigen Konzentrationsprofil ausgegangen werden kann, sondern in den Jet-Randbereichen Mischprozesse eine Aufweichung der Konzentrationskante verursachen, deckt sich der theoretisch ermittelte Wert sehr gut mit den experimentellen Daten. Die Abweichung vom theoretisch ermittelten Konzentrationsabfall beträgt nur 9%.

Definiert man die Jetgrenze als volle Breite bei einem 1/e-fachen Wert der minimalen Hintergrundkonzentration des Gaußschen Fitmodells, ergibt sich der Durchmesser zu $3.9 \pm 0.2 \text{ mm}$. Dies stimmt hervorragend mit den durch den Düsendurchmesser gegebenen Horizontalabmessungen überein. Diese Aufweichung des Konzentrationsprofils kann vollständig durch eine Faltung des realen Konzentrationsverlaufs mit dem effektiven Laserstrahldurchmesser und kleinskaligen turbulenten Austauschprozessen in den Randbereichen des Jets erklärt werden.

Mit Hilfe des mittleren Konzentrationsgradienten konnte der steile Konzentrationsgradient am Düsenrand bei einer maximal erreichbaren Auflösung des Konzentrationsgradienten von 56 ppm/mm mit einer Auflösung von 86 ppm/mm bestimmt werden. Die Ergebnisse der Kantenstrukturvermessung zeigen somit die Verwendbarkeit des La-

spektrometers für die Bestimmung räumlich aufgelöster quasi-statischer H₂O-Konzentrationsfelder mit hoher räumlicher Auflösung.

7. Detektion räumlich aufgelöster Grenzschichtdynamik

Die räumliche Vermessung der H₂O-Konzentrationsprofile an der Phasengrenzfläche Blattoberfläche-Atmosphäre und deren dynamisches Verhalten auf sich verändernde Umgebungsbedingungen stellen hohe Ansprüche an ein H₂O-Messsystem. Um physiologische Reaktionen des Blattes als Reaktion auf unkontrollierte Veränderungen der Umgebungsbedingungen zu unterbinden, ist eine Konstruktion einer abgeschlossenen und kontrollierbaren Messumgebung von Nöten. Diese Umgebung muss zum einen den störungsfreien Gasaustausch zwischen Blattoberfläche und umgebender Atmosphäre gewährleisten, zeitgleich muss ein geeigneter optischer Zugang zum Messvolumen geschaffen werden.

Der benötigte Platzbedarf des geplanten TDLAS-Systems erfordert dabei Wegstrecken zur Optimierung der Laserstrahlgeometrie, sowie mechanische Komponenten zur räumlichen Ablenkung des Laserstrahls.

In der freien Atmosphäre liegt die mittlere H₂O-Konzentration bei ~13000 ppm bei einer Schwankungsbreite von mehreren 100 ppm. Diese Schwankungen (Beispiel siehe Abbildung 4.9) können während eines Messzyklus auftreten und das untersuchte Konzentrationsfeld überlagern. Gerade bei Messungen geringer H₂O-Konzentrationsunterschiede ist dabei auf eine ausreichende Trocknung der Optikwegstrecke zu achten. Dies gewährleistete eine Abkapselung der Optik von der Laborumgebung, die kontinuierlich mit trockener Luft gespült wurde. Die kontinuierliche Spülung der optischen Aufbauten wurde mittels eines Adsorptionstrockners realisiert. Bei einer mittleren Flussrate von 15 l/min erzeugt dieser laut Herstellerangaben Luft mit H₂O-Restkonzentration von 2.6 ppm.

Bei einer, in späteren Experimenten verwendeten, Wegstrecke von 0.704 m ergibt sich somit eine minimal erzielbare OD des Restwasseranteils von $5 \cdot 10^{-4}$. Durch H₂O-Adsorption an den Wänden der Spülkammer und optischen Komponenten ist dies jedoch ein nur theoretisch erreichbarer Wert. Durch Langzeitbeobachtung konnte eine minimal erreichbare Hintergrundkonzentration von 70 ppm ($1.52 \cdot 10^{-2}$ OD) bestimmt werden.

Da Pflanzenblätter ihr Emissionsverhalten an eine Veränderung der umgebenden Luftfeuchtigkeit anpassen [¹¹²⁻¹¹⁵], ist eine strikte Trennung des Messvolumens und der optischer Komponenten vorzunehmen.

Zur Untersuchung der Grenzschichtstruktur, deren Dynamik und der Abhängigkeit der vertikalen H₂O-Profilausdehnung als Reaktion auf veränderliche Windgeschwindigkeiten müssen konstante und kontrollierbare Umgebungsbedingungen hinsichtlich der atmosphärischen Zusammensetzung und der am Blatt herrschenden Strömung gewährleistet sein. Da die Transpiration von Pflanzenblättern nicht nur Reaktionen auf Lichtvariationen zeigt, sondern ebenso auf Temperatur- und Feuchteschwankungen der Umgebung, sowie auf die Geschwindigkeit der anströmenden Luft reagiert [¹¹⁶], ist eine präzise Kontrolle bzw. Analyse dieser Parameter notwendig.

Innerhalb des geschlossenen Aufbaus muss zudem für einen kontinuierlichen Abtransport des vom Blatt emittierten Wasserdampfs gesorgt werden. Ohne diesen Abtransport würde durch ständige Wasserdampfemission im Messvolumen eine vollständige wasserdampfgesättigte Atmosphäre entstehen. Dies würde zu einer Unterbindung des Wasserdampfaustauschs zwischen Blattoberfläche und Atmosphäre führen und eine Charakterisierung der Austauschprozesse sowie eine aussagekräftige Vermessung der Konzentrationsfelder in Blattnähe verhindern.

Der dynamische Charakter der Blatttranspiration mit einer minimalen Reaktionszeit von 20s [⁴⁰] erfordert zudem eine hohe zeitliche Auflösung der Konzentrationsfeldvermessung. Da sich zusätzlich räumliche Konzentrationsänderungen mit zeitlichen Konzentra-

tionsfluktuationen überlagern können, muss eine vollständige räumliche Konzentrationsbestimmung innerhalb dieser Zeiträume erfolgen. Eine innerhalb der Latenzzeit des Blattes durchgeführte räumliche Vermessung der H₂O-Konzentrationsstruktur trennt räumliche und zeitliche Effekte, so dass räumliche und dynamische Transpirationseffekte unabhängig voneinander untersucht werden können.

Die Kombination aus hoher Konzentrationsauflösung im ppm-Bereich, räumlicher Auflösung der Größenordnung 0.1mm und einer Zeitauflösung für ein räumliches Konzentrationsfeld im Sekundenbereich stellt hohe Anforderungen an optische Komponenten und Software. Dabei müssen unterschiedliche Konzepte der Hardwaresteuerung zur Laserpositionierung, der Datenaufnahmerate, Speicherung der gemessenen Rohdaten, sowie deren Kompression und Weiterverarbeitung zur Ermittlung der räumlich und zeitlich veränderlichen Konzentrationsfelder vereint werden.

Die Anforderungen an die Strömungskontrolle und Datenaufnahmegeschwindigkeit konnten mittels des in Kapitel 6 vorgestellten nicht erreicht werden, so dass eine vollständige Neukonstruktion eines geeigneten Setups nötig wurde.

7.1. Konstruktion des Windkanals

Bei der Konstruktion der strömungsführenden Apparatur wurde ein von der Atmosphäre abgeschlossenes System konzipiert, in dem die Strömungsgeschwindigkeit, sowie die Zusammensetzung der umgebenden Atmosphäre kontrolliert werden kann.

Ein derartiges geschlossenes System kann durch einen kleinskaligen Windkanal der sogenannten Göttinger Bauart realisiert werden [^{117,118}]. Dabei handelt es sich um einen ringförmig aufgebauten Windkanal, bestehend aus Komponenten zur Strömungserzeugung, Elementen zur Strömungsbeeinflussung, sowie Elementen zur Atmosphärenkontrolle und einer Messzone. Bei der Konstruktion eines solchen Windkanals muss, vor allem im Hinblick auf die zu untersuchenden räumlichen Konzentrationsstrukturen, eine optimierte Strömung sichergestellt werden. Um strömungsgünstige Geschwindigkeitsprofile zu erhalten, muss bei der Konstruktion besonders auf Folgendes geachtet werden [¹¹⁹].

- **Der innere Querschnittsverlauf ist für konstante Geschwindigkeit auszulegen.** Geschwindigkeitsänderungen entlang der Strömungsstrecke führen zu Ausbildung und Ablösungen von Grenzschichten an den Kanalwänden. Durch eine konstante oder geringfügig beschleunigte Strömungsgeschwindigkeit minimieren sich die Grenzschichteffekte. Insbesondere Beschleunigungen senkrecht zur Hauptströmungsrichtung erzeugen turbulente Strukturen, die vermieden werden müssen.
- **Beschleunigungswechsel vermeiden.** Diese Verursachen zusätzliche Verluste in den Verzögerungsphasen der Strömung. Dabei ist auch auf die Entstehung von Drallströmungen zu achten.
- **Richtungsänderungen der Strömung müssen mit großen Krümmungsradien ausgeführt werden.** Die durch Richtungsänderungen hervorgerufenen Sekundärströmungen verursachen Verluste und Verzerrungen des Strömungsprofils, was in nachfolgenden Bauelementen zu weiteren Energieverlusten führt. Da aufeinander folgende Richtungswechsel diesen Effekt zusätzlich verstärken können, müssen unterschiedlich orientierte Richtungsänderungen im gleichen Bauelement ausgeführt werden.
- **Bei Querschnittsveränderungen auf stetige Änderungen der Konturabmessungen achten.** Die Konturverläufe des inneren Kanalquerschnitts müssen mindestens bis zur zweiten Ableitung stetig sein.

Bei obigen Regeln ist zu beachten, dass die Komponenten zur Strömungsführung speziell auf die räumlichen Windkanaldimensionen abgestimmt sein müssen. Die Konstruktion der einzelnen Windkanalkomponenten wurde unter Berücksichtigung der in [¹¹⁹] erläuterten Gesichtspunkte durchgeführt und wird im Folgenden erarbeitet.

Bei dieser Konstruktion steht dabei die Miniaturisierung der inneren Querschnitte und der äußeren Windkanalabmessungen im Vordergrund.

7.1.1. Messkammer

Bedingt durch die durchschnittlichen Abmessungen eines typisch untersuchten Blattes (bis zu 10 x 10 cm) ergibt sich eine Beschränkung der Messkammergrößen senkrecht zur Strömungsrichtung. Diese muss so dimensioniert werden, dass bei typischen horizontalen Blattdimensionen eine Fixierung des Blattes an der Messkammeroberseite gewährleistet ist (Abbildung 7.1). Um Blätter geringerer Ausdehnung zu vermessen, oder den emittierenden Blattbereich einzugrenzen, kann zusätzlich auf die Verwendung vorgefertigter Rahmen mit unterschiedlichen freien Flächen zurückgegriffen werden. Diese werden an der Blattunterseite angebracht und schränken so den freien Transpirationsbereich ein.

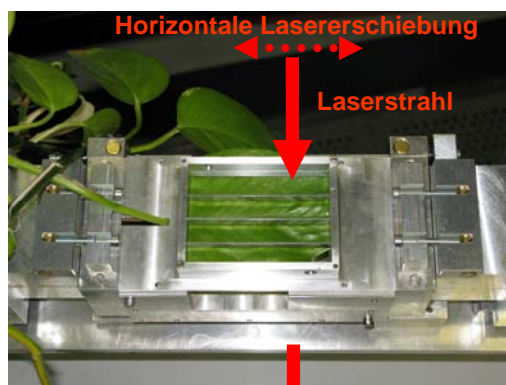
Da das Messvolumen möglichst klein zu halten ist, muss ein Kompromiss zwischen Blattgröße, Strömungseigenschaften und Messkammergröße gefunden werden. Das Design der Messkammer und damit der weiteren, daran angeschlossenen Komponenten richtet sich nach der Blattoptologie der untersuchten Spezies *Epipremnum Pinnatum*.

Für das Design der Messzelle davon ausgegangen, dass die Blattrypische Mittelrippe parallel zur Strömung liegt. Dies minimiert die an Kanten entstehenden Turbulenzen. Der optische Zugang wurde senkrecht zur Strömungsrichtung und zur Blattoberfläche realisiert (Abbildung 7.1).

Die inneren Abmessungen der Messkammer betragen 180 x 52 x 40 mm (L x B x H), die horizontale Absorptionsstrecke damit 52 mm (B).

Der Laserstrahl kann horizontal, entlang der Strömungsrichtung, um 51mm und vertikal, senkrecht zur Blattoberfläche, um 26mm verschoben werden.

Steuerungsseite des Laserstrahls



Detektorseite

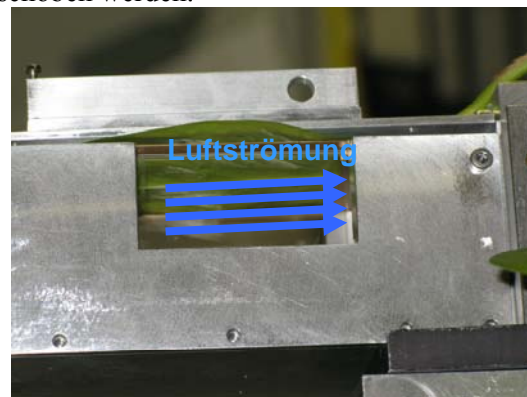


Abbildung 7.1: Aufsicht (links) und Seitenansicht (rechts) der Messkammer mit eingespanntem Blatt.

In Abbildung 7.1 sind die Ansichten der Messkammer mit Laserstrahlverlauf (links) und Strömungsrichtung der umgebenden Luft (rechts) dargestellt. Um die Entstehung von Turbulenzen am Blatt zu minimieren, wurde das Blatt von der Spitze her angeströmt.

Der optische Zugang wurde modular angelegt, so dass dem jeweiligen Experiment angepasste Fenstermaterialien und -dimensionen verwendet werden können.

Ein zuerst verwendetes Quarzglas mit einer Dicke von 3mm ergab aufgrund positionsabhängiger Fringestrukturen nicht verwertbare Ergebnisse und wurde im weiteren Verlauf der Experimente nicht mehr verwendet. Daher wurde auf handelsübliche Polyethylenfolie einer mechanisch vermessenen Dicke von 0.1 mm zurückgegriffen. Unter Annahme eines typischen Brechungskoeffizienten einer Polyethylenfolie von 1.55 ^[120] ergibt sich eine rechnerische freie Spektralbreite (FSR) von 32.25cm⁻¹.

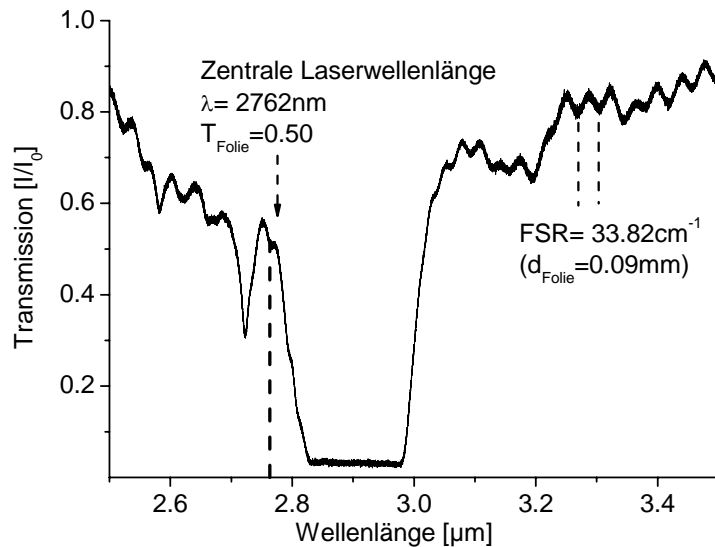


Abbildung 7.2: Transmissionsverhalten der verwendeten Polyethylenfolie (FTIR-Spektrometer). Im Bereich zwischen 2.55 – 2.81 μm sind Einflüsse der ν_1 , ν_3 H₂O-Absorptionsbande erkennbar.

Abbildung 7.2 zeigt die mittels eines FTIR-Spektrometers vermessene, wellenlängenabhängige Transmission der Polyethylenfolie. Trotz der geringen Foliendicke weist deren Transmissionsverhalten ab einer Wellenlänge von 2780 nm einen starken Einbruch auf. Im Wellenlängenbereich 2750 nm – 2770 nm erlaubt die mittlere Transmission (~50%) die Verwendung der Folie als optischen Zugang zum Messvolumen für das 2.7-μm-System. Die mittels des FTIR-Spektrometers bestimmte FSR der Folie beträgt 33.82 cm⁻¹ (Abbildung 7.2) und bestätigt die mechanische Dickemessung der Folie (0.095 mm). Da die FSR der Folie im Vergleich zur mittleren Lorentzbreite der Absorptionslinie sehr groß ist ($FSR = 156 \cdot \gamma_L$), zeigt sich ein eventuell durch die Folie verursachter Fringe nicht in der Absorptionslinienstruktur.

7.1.2. Lufrückführung und Kältefalle

In ringförmigen Windkanälen wird die das Blatt unterströmende Luft über den Abstrom dem Strömungsantrieb zugeführt und steht so wieder zur Anströmung des Blattes zur Verfügung. Aus der Göttinger Bauweise ergibt sich bei beleuchtetem Blatt eine kontinuierliche H₂O-Emissionen des Blattes und dadurch ein kontinuierlicher Anstieg der H₂O-Hintergrundkonzentration innerhalb des Windkanals. Da die Transpirationseigenschaften des Blattes von der umgebenden Luftfeuchtigkeit abhängig sind, ist für Langzeitmessungen über mehrere Stunden, eine konstante Umgebungsfeuchte sicherzustellen.

Eine extern angebrachte Kältefalle kann die ständig im Kanal umgewälzte Luft nur über weitere Gaszuführungen aus dem Messvolumen entfernen. Zudem stehen Kältefallen mit entsprechend hoher Kühlleistung nur in Ausnahmefällen zur Verfügung. Aus diesem Grund wurde eine auf die hohen Anforderungen, direkt in den Windkanal integrierte Kältefalle entwickelt. Diese besteht aus einer Kupfereinheit, in der sich 32 dünne, parallel angeordnete Kupferlamellen mit einer Gesamtfläche von 7750 cm² befinden, über die die Rückgeführte Luft strömt. Für eine Strömungsgeschwindigkeit in der Messkammer von 0.15 m/s berechnet sich eine mittlere Kontaktzeit der Luftpakete mit den Lamellen von 2.5 s. Die Kupferlamellen werden von außen über 4 Peltierelemente (jeweils maximale Wärmeleistung 41 W, $I_{\max} = 4.6$ A, $U_{\max} = 15.4$ V) gekühlt. Aufgrund der hohen Abwärmeleistung von bis zu 120 W, war es nötig, auf der Warmseite der Peltierelemente eine wassergekühlte Wärmeabfuhr anzubringen.

Die in der Kältefalle angebrachten Lamellen sorgen zusätzlich für eine erste Laminarisierung der strömenden Luft.

7.1.3. Strömungskomponenten

Strömungsantrieb

Bieten klassische Flachlüfter, wie sie beispielsweise in Computern verwendet werden, hohe Volumenströme ($\approx 1020 \text{ l/min}$) bei relativ niedrigen Druckdifferenzen, erzeugen zylindrische Axiallüfter vergleichbar hohe Volumenströme bei höheren Drücken ($p_{\text{ax}}/p_{\text{flach}} \approx 8$, $V_{\text{ax}}/V_{\text{flach}} \approx 1.05$)

Zur Erzeugung hoher Volumenströme innerhalb des Kanals wird ein Axialventilator verwendet. Diese höheren Drücke werden für eine optimale Gestaltung des Strömungsfeldes benötigt und um die Strömung auf der gesamten Strecke des Kanals aufrecht zu erhalten.

Für die gewählten Querabmessungen des Messvolumens werden für eine Strömungsgeschwindigkeit von 1 m/s Volumenströme von $\sim 150 \text{ l/min}$ benötigt. Da der zu konstruierende Kanal auch für Grenzschichtuntersuchungen mit höheren Strömungsgeschwindigkeiten einsetzbar sein soll und die Abmessung des Ventilators in etwa den Querschnittsdimensionen des Kanals entsprechen muss, wurde ein regelbarer Axialventilator mit einer maximalen Durchflussrate von 1100 l/min und einer erzeugten statischen Druckdifferenz von 260 Pa verbaut.

Umlenkstücke

Durch die ringförmige geschlossene Göttinger Bauart wird die Luftströmung über zwei 90° gewinkelte Umlenkstücke der Messkammer zugeführt. Anschließend wird die Strömung über zwei baugleiche Umlenkstücke zum Ventilator zurückgeführt. Um bei derartigen großen Umlenk winkeln die Entstehung von Sekundärströmungen und Energieverlusten zu verhindern und möglichst homogene Strömungsprofile zu erhalten, müssen innerhalb des Umlenkstückes Strömungsleitbleche eingesetzt werden. Diese bestehen aus 90° -Kreissegmenten aus dünnen Blechen, die in einem radialen Abstand t zueinander angeordnet sind. Dabei entspricht der Krümmungsradius der Bleche dem der Kanalinnenwand.

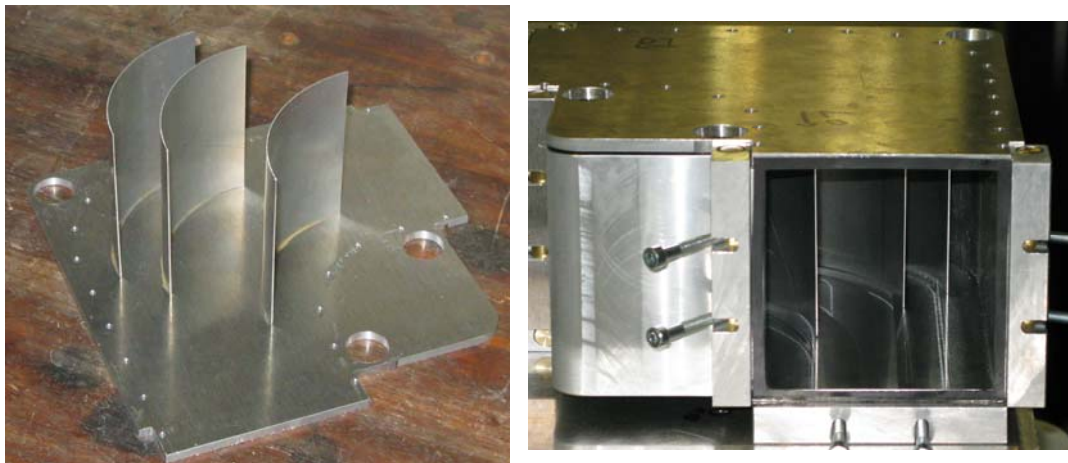


Abbildung 7.3: Strömungsleitbleche vor dem Einbau in das Umlenkstück (links). Ansicht in fertiges Umlenkstück mit den drei eingebauten Windleitblechen (rechts).

Das Verhältnis von Leitblechabstand t zu Krümmungsstrecke l wurde auf homogene Abströmung ($t/l = 0.2$) ausgelegt. Konstruktionsbedingt musste die Anzahl der Umlenkbleche auf drei reduziert werden. Der Versatz der verschiedenen Leitbleche erhält dabei die relative Lage benachbarter Luftpakete nach deren Richtungsänderung und unterdrückt unerwünschte Drallströmungen.

Laminarisiereinheit

Zur Erzeugung laminarer Strömungen innerhalb der Messkammer, müssen turbulente Strömungsstrukturen und räumliche Unregelmäßigkeiten des Strömungsprofils abgebaut

werden. Bei diesen Strömungsungleichförmigkeiten handelt es sich um örtliche Abweichungen des Geschwindigkeitsprofils vom homogen angenommenen Geschwindigkeitsfeld. Diese Korrektur geschieht durch eine Kombination aus engmaschigem Drahtgitter (Maschenweite 1mm) und einer Honigwabenstruktur auf der Anströmungsseite der Messkammer. Aus strömungstechnischen Gründen ist das Drahtgitter luvseitig der Wabenstruktur angebracht. Im Sieb ist dabei der Energieverlust der kinetischen Energie eines schnellen Luftpakets höher als für Luftpakete niedriger kinetischer Energie. Durch diese Energiedissipation von hoher zu niedriger kinetischer Energie gleichen sich somit die horizontalen Strömungsgeschwindigkeiten an.

Turbulente Strömungsverhältnisse können nicht instantan abgebaut werden. Das laminare, parabolische Strömungsprofil innerhalb einer zylindrischen Röhre mit Durchmesser d bildet sich erst nach einer charakteristischen Länge l_e heraus. Zur Laminarisierung der Strömung verwendet man in der Strömungstechnik honigwabenartige Metallstrukturen (Honeycombs). Die benötigte Wegstrecke, und somit die Dicke der Wabenstruktur berechnet sich nach der Formel für voll ausgebildete Strömung [¹²¹]

$$\begin{aligned} E_L &= \frac{l_e}{d} = 0.06 \cdot Re \\ Re &= \frac{\rho \cdot u \cdot d_h}{\mu} \\ \Rightarrow l_e &= 0.24 \cdot r^2 \cdot \frac{\rho \cdot u}{\mu} \\ &= 0.24 \cdot r^2 \cdot \frac{u}{\nu} \end{aligned} \quad \text{Gl. (51)}$$

Dabei bezeichnet E_L die Eintrittslänge, Re die Reynoldszahl, ρ die Dichte des strömenden Mediums, u die mittlere Strömungsgeschwindigkeit parallel zur Wabenstruktur, ν die kinematische Viskosität des strömenden Mediums ($\nu_{\text{Luft}} = 15.82 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$) und r den Radius einer einzelnen Wabe.

Um eine laminare Strömung bis zu einer Geschwindigkeit von 4m/s bei einem Wabendurchmesser von 3.2 mm zu laminarisieren, benötigt man gem. Gl. (51) eine Wabendicke von 13 cm. Die Vorrichtung zur Strömungslaminarisierung wurde dabei modular ausgelegt, so dass durch Verwendung zusätzlicher Wabenstrukturen auch Experimente bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten möglich sind.

Kompressionsdüsen

Durch die vertikal und horizontal verschiedenen Abmessungen des Messkammerquerschnitts (40 x 54 mm, (H x B)) und der Querschnittform der restlichen Windkanalaufbauten (72 x 72 mm) war die Konstruktion einer speziellen Querschnittsverjüngenden Düse notwendig. Diese musste auf Erhaltung des bereits bestehenden laminaren Strömungsprofils und Erzeugung homogener Strömungsfelder ausgelegt werden, wobei unterschiedliche Konturgeometrien zur Verfügung stehen [¹²²]. Durch die unterschiedliche Querschnittsverjüngung in vertikaler und horizontaler Richtung ergeben sich Anpassungsprobleme, was ein spezielles Design der Querschnittsverändernden Komponenten erfordert [¹²³]. Um eine kompakte Bauart des Kanals zu realisieren, wurden beide Konturverläufe in eine einzige Düse integriert (Abbildung 7.4).

Dabei ist zunächst die *bezogene Düsenlänge* L/D_1 (Erläuterung siehe Abbildung 7.4) sowie der Gleichförmigkeitsgrad des Strömungsfeldes $\Delta v = (v_W - v_M)/v_W$ zu wählen. Hier bezeichnet v_W die Austrittsgeschwindigkeit in Kanalmitte, v_M die Austrittsgeschwindigkeit am Konturrand der Düse. Um auf bestehende Tabellenwerte [¹¹⁹] zugreifen zu können, wurde eine bezogene Düsenlänge von 1 und ein theoretischer Gleichförmigkeitsgrad von 0.02 für die Konstruktion angesetzt.

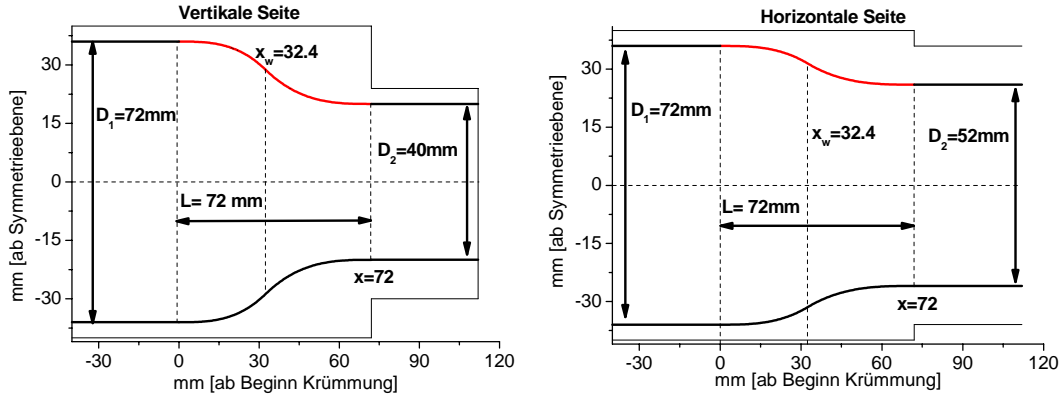


Abbildung 7.4: Horizontalansicht (links) und Vertikalansicht (rechts) der Kompressionsdüsenkonturen. Die angegebenen Gleichungen Gl. (52) geben den jeweiligen Verlauf der Freilächenform der oberen Kontur (rot) wieder. Die untere Kontur entsteht durch Spiegelung der Graphen an der x-Achse.

Der Konturparameter $X = x_w/L = 1$ und die sich daraus bestimmte Lage des Konturwendepunktes x_w (Abbildung 7.4) ergeben sich anhand einer Tabelle [19]. Dieser Wert bestimmt direkt die Konturform der Kompressionsdüse $D(x)$ mittels

$$\frac{D(x) - D_2}{D_1 - D_2} = \begin{cases} 1 - \frac{1}{X^2} \left(\frac{x}{L} \right)^3 & ; \frac{x}{L} \leq X = \frac{x_w}{L} \\ \frac{1}{(1-X)^2} \left(1 - \frac{x}{L} \right)^3 & ; \frac{x}{L} > X = \frac{x_w}{L} \end{cases} \quad \text{Gl. (52)}$$

Dadurch passen sich die Abmessungen der Strömungseintrittsseite in horizontaler und vertikaler Richtung D_1 stetig an die Abmessungen der Austrittsseite D_2 an. Turbulenzerzeugung an Kanten sowie Strömungsablösung wird durch das spezielle Design vermieden. Für die gewählten Parameter ergeben sich damit zusammen mit den Verhältnissen der Strömungseintrittsflächen zu Austrittsflächen $A_1/A_2 = 2.6$ die Konturgleichungen zu

$$\begin{aligned} \text{Vertikale Seite} \quad \frac{D(x) - 40}{72 - 40} &= \begin{cases} 1 - \frac{1}{0.45^2} \left(\frac{x}{72} \right)^3 & ; \frac{x}{72} \leq 0.45 \\ \frac{1}{(1-0.45)^2} \left(1 - \frac{x}{72} \right)^3 & ; \frac{x}{72} > 0.45 \end{cases} \\ \text{Horizontale Seite} \quad \frac{D(x) - 52}{72 - 52} &= \begin{cases} 1 - \frac{1}{0.45^2} \left(\frac{x}{72} \right)^3 & ; \frac{x}{72} \leq 0.45 \\ \frac{1}{(1-0.45)^2} \left(1 - \frac{x}{72} \right)^3 & ; \frac{x}{72} > 0.45 \end{cases} \end{aligned}$$

Da das so konstruierte Baustück zusätzlich für eine Erhöhung der Windgeschwindigkeit am Düsenausgang und damit für eine Druckerniedrigung sorgt, wird der Strömung in den Grenzschichtzonen kontinuierlich Energie zugeführt. Die entstehenden Strömungsprofile führen zu einer Strömungsstabilisierung mit verminderter Ablösungsgefahr. Durch die Kompression der Luft über die Konturverjüngung werden zudem kleinskalige Turbulenzen und Strömungsungleichförmigkeiten unterdrückt, was zu einer weiteren Homogenisierung des Strömungsfeldes innerhalb der Messkammer führt.

7.2. Strömungscharakterisierung des Windkanals

Um aussagekräftige Interpretationen der Konzentrationsfelder zu ermöglichen, ist eine umfassende Kenntnis der Strömungsverhältnisse in der Messkammer nötig. Da die Strömungsverhältnisse außerhalb der Messkammer unbedeutend sind, war eine orts aufgelöste Vermessung der Strömungsfelder in den übrigen Komponenten des Kanals nicht erforderlich.

Bei dem verwendeten Windgeschwindigkeitssensor handelte es sich um ein Hitzdrahtanemometer der Firma *Testo* mit einer durch die Sensorgröße beschränkten räumlichen Auflösung von 0.5 mm. Die Auflösung ist mit 0.01 m/s angegeben und für eine Charakterisierung des Strömungsfeldes ausreichend. Die Messfrequenz beträgt durchschnittlich 2Hz. Bei der Vermessung der Strömungsfelder ergab sich bei fester Ortswahl des Sensors im Zentrum der Messkammer eine geschwindigkeitsunabhängige, mittlere Schwankungsbreite der Windgeschwindigkeit von 0.02 m/s. Zeitliche Turbulenzeinflüssen konnten auf der untersuchten Skala nicht beobachtet werden.

Da sich in einem Strömungskanal nur im Zentrum gradientenarme Strömungsprofile ausbilden und in Nähe der Wandung die Geschwindigkeitsprofile durch Reibung beeinflusst sind (Abbildung 7.9), bezieht man sich bei der Angabe der momentan vorherrschenden Geschwindigkeit auf die Geschwindigkeit in der Mitte des Messvolumens v_∞ . Diese mittlere Geschwindigkeit ist als Funktion der Ventilatorspannung gegeben.

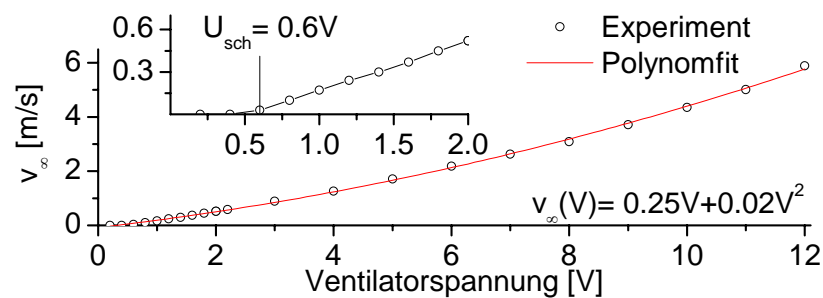


Abbildung 7.5: Mittlere Strömungsgeschwindigkeit v_∞ in der Mitte der Messkammer bei einem Abstand von der Messkammeroberseite von 20mm. Bei einer Schwellspannung U_{sch} von 0.6V (kleines Bild) bildet sich eine zeitlich konstante Strömungsgeschwindigkeit von 0.1m/s heraus.

Ab einer Schwellspannung $U_{sch} = 0.6V$ ergibt sich ein polynomialer Zusammenhang zweiter Ordnung der Strömungsgeschwindigkeit als Funktion der anliegenden Spannung (Abbildung 7.5). Im Schwellspannungsbereich zeigt der verwendete Radiallüfter instationäres Verhalten, was sich in einem unregelmäßigen Lauf des Ventilators und damit einer statistischen Schwankung der zeitlichen Strömungsgeschwindigkeiten äußert. Zeitlich konstante Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich erst ab einer Ventilatorspannung von 0.8V. Diese stationär ermittelten Werte können als Referenz der Strömungsgeschwindigkeit in großer Entfernung von der Blattoberfläche verwendet werden.

Zusätzlich zur Kenntnis der absoluten Strömungsgeschwindigkeit im Messkammerzentrum ist eine Kenntnis der räumlichen Geschwindigkeitsfeldstruktur nötig. Zur räumlichen Vermessung der 2-dimensionalen Strömungsstruktur an den Austrittsflächen der Wabenstruktur, sowie an den Austrittsflächen der Kompressionsdüse wurde der Strömungsmesser an eine vertikal und horizontal unabhängig steuerbare 2D-Verschiebeeinheit (analog Kap.6) gekoppelt. Durch automatische Rasterung des Strömungsfeldes war somit eine räumlich hoch aufgelöste Vermessung des Geschwindigkeitsfeldes möglich.

Um die Auswirkungen der Wabenstruktur auf das Strömungsfeld zu untersuchen, wurden zunächst Strömungsfelder in einer Entfernung von 0.5cm auf der Leeseite der Wabenstruktur mit einer horizontalen und vertikalen Schrittweite von 1 mm vermessen. Zur Minimierung verfälschender Einflüsse durch eventuelle, zeitlich turbulente Ereignisse, wurden an jedem Messpunkt zehn zeitlich aufeinanderfolgende Messwerte gemittelt.

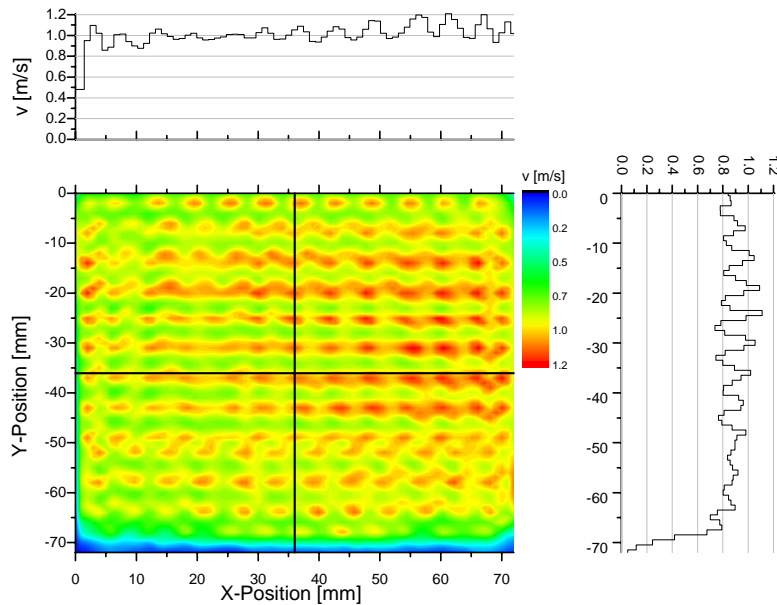


Abbildung 7.6: Auf der Lee-Seite der Wabenstruktur gemessenes 2D-Strömungsprofil bei einer Ventilatorspannung von 4V im Düsenabstand von 0.5cm. Der vertikale und horizontale Schnitt zeigen dabei deutliche Strömungsschwankungen von bis zu 0.3m/s bei einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit von 0.81m/s (27% Abweichung).

Als Beispiel der vermessenen Strömungsfelder ist exemplarisch ein Strömungsfeld bei einer Ventilatorspannung von 4V gezeigt (Abbildung 7.6). Bedingt durch die Wabenstruktur weist das Strömungsfeld dabei deutliche heterogene Einflüsse auf. Die dabei auftretenden Schwankungen zwischen benachbarten Waben können Werte bis zu 0.3 m/s erreichen, was einer maximalen Abweichung vom Mittelwert von 27% entspricht. Durch die in Stärke und Größe variablen Geschwindigkeitsgradienten können zudem turbulente, nicht direkt in den Messdaten erkennbare, Strömungsanteile hervorgerufen werden, so dass eine Reduzierung dieser Heterogenitäten unumgänglich ist. Besonders die Heterogenitäten im y-Bereich von 0 – -10mm müssen dabei reduziert werden, da die Blattgrenzschicht in theoretischen Modellen bei variablen Windgeschwindigkeiten bis 5m/s eine Ausdehnung in dieser Größenordnung aufweist [22].

Für eine Analyse der 2-dimensionalen Strömungsfelder lassen sich Methoden der Statistik (Histogramme) und der Bildanalyse (Konzept der Homogenität) kombinieren. Da Histogramme räumliche Informationen der Strömungsstruktur nicht berücksichtigen, können sie nur als ein ergänzendes Hilfsmittel verwendet werden. Eine Analyse der relativen Geschwindigkeitsverteilung anhand eines Histogramms zeigt die Problematik der Analyse zweidimensionaler Strömungsfelder.

Bei der Bestimmung der optimalen Bingröße des Histogramms muss zudem ein Mittelweg zwischen zu kleinen Binintervallen (Rauscheffekte im Histogramm) und zu großer Wahl des Binintervalls (Informationsverlust durch zu grobe Zusammenfassung) getroffen werden. Diese Effekte können durch die Wahl einer geeigneten Bingröße minimiert werden. Die Messreihenabhängige, optimale Bingröße h_{hist} wird anhand der in der jeweiligen Messreihe mit n Messwerten ermittelten Standardabweichung σ zu

$$h_{hist} = 3.49 \sigma \cdot n^{-1/3} \quad \text{Gl. (53)}$$

berechnet [124].

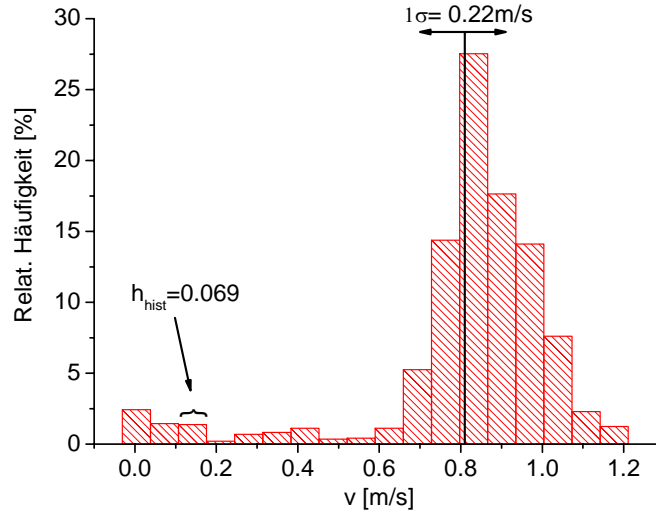


Abbildung 7.7: Histogramm des Strömungsfeldes aus Abbildung 7.6 mit einer Binggröße $h_{\text{hist}} = 0.069$. Der signifikant ausgeprägte Peak zeigt eine vorherrschende mittlere Geschwindigkeit von 0.81m/s. Diese Analysetechnik vernachlässigt aber die turbulenzverstärkenden Geschwindigkeitsgradienten benachbarter Messpunkte.

Trotz einer signifikanten mittleren Geschwindigkeit und von 0.81 m/s (Abbildung 7.7) zeigt das zugehörige Strömungsmuster (Abbildung 7.6) deutliche Abweichungen von einer homogenen Geschwindigkeitsverteilung. Somit können Histogramme selbst bei monomodaler Verteilung, kein Aussagen über die räumliche Verteilung der Strömungsgeschwindigkeiten treffen.

Eine geeignete Analysetechnik ermöglicht die Strömungsfeldanalyse mittels des Konzepts der Homogenität [125,126]. Die Homogenität $H(\mathfrak{Z})$ einer mehrdimensional verteilten Messgröße \mathfrak{Z} mit N Elementen ist definiert durch

$$H(\mathfrak{Z}) = \frac{1}{N^2} \sum_{ij} \frac{1}{|N_{ij}|} \sum_{b \in N_{ij}} \Theta(a_{ij}, b) \quad \text{Gl. (54)}$$

Dabei ist

$$\Theta(a_{ij}, b) = 1 - \frac{|a_{ij} - b|}{|\Sigma|} \quad \text{Gl. (55)}$$

mit der maximalen Differenz der Messgrößen $|\Sigma|$ im Bild \mathfrak{Z} definiert. Die Summation über alle $b \in N_{ij}$ in Gl. Gl. (54) beschreibt die Summe über alle Nachbarn der Matrixzelle a_{ij} . Die Anzahl der Nachbarn $|N_{ij}|$ eines Matricelements a_{ij} richtet sich nach Definition wahlweise über eine von-Neumann-Nachbarschaft (4 Elemente) oder eine Moore-Nachbarschaft (8 Elemente). Da Messwerte am Rand der Matrix eine geringere Zahl an Nachbarn besitzen bleiben diese in der Analyse unberücksichtigt. Die normierte Homogenität gibt nach Definition die mittlere Zahl gleicher nächster Nachbarn einer Matrix oder eines Feldes \mathfrak{Z} wieder.

Für aussagekräftige Interpretationen ist zu beachten, dass nur Felder gleicher Auflösung und Ausdehnung untereinander verglichen werden können, da sonst Beobachtungsskalenabhängigkeit auftreten würde. Eine maximale Homogenität des analysierten Feldes wird bei einem Wert von 1 erreicht, wohingegen eine zufällige Verteilung eine Homogenität von 0.43 besitzt (M. Hütt, pers. Komm.).

Die Verknüpfung der Histogramme mit dem Konzept der Homogenität (Gl. (54)) erlaubt eine weitaus präzisere Analyse der Strömungsverhältnisse bei verschiedenen mittleren Strömungsgeschwindigkeiten, als die alleinige Verwendung der Histogrammtechnik.

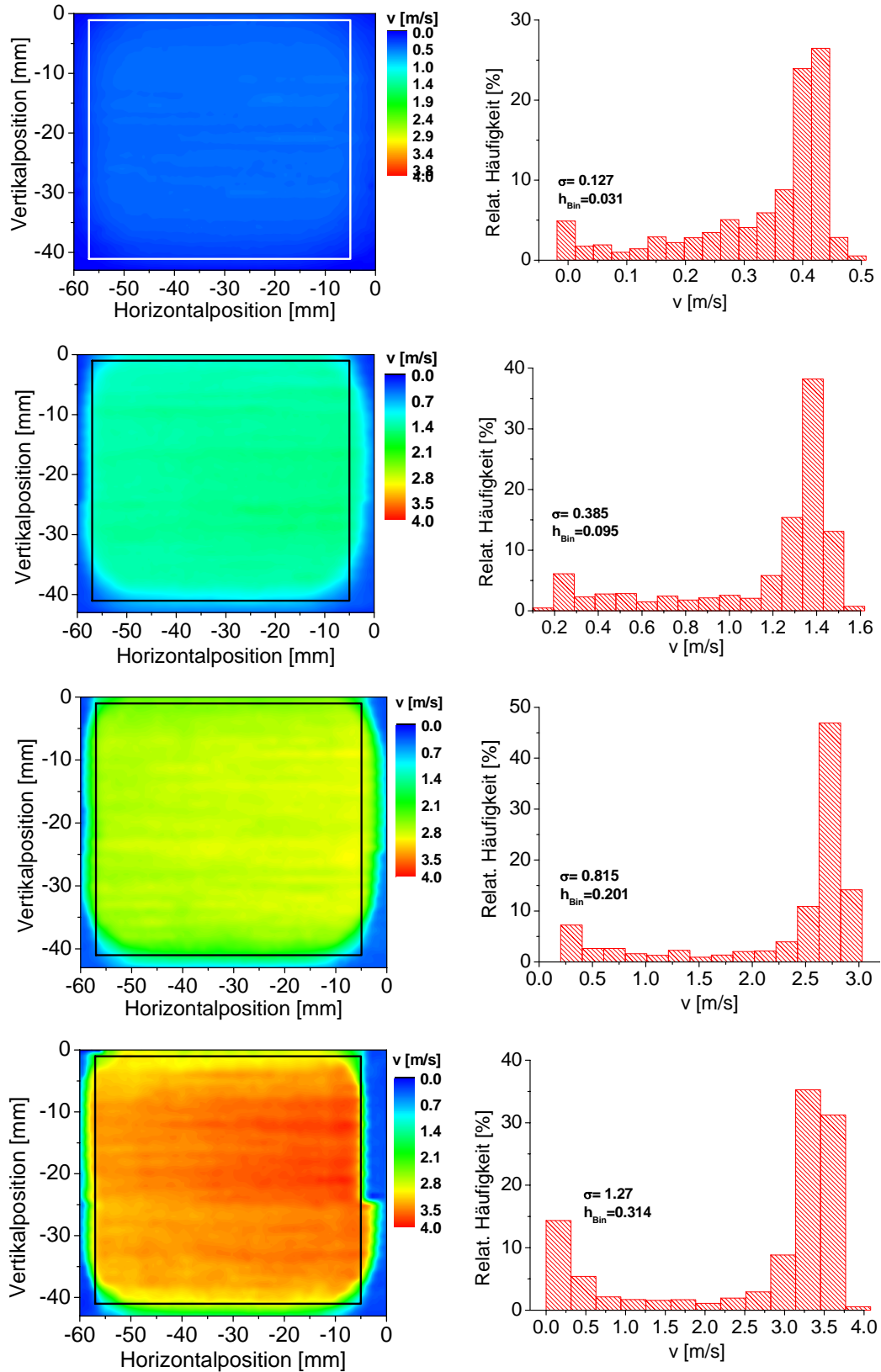


Abbildung 7.8: Strömungsprofile am Düsenaustritt 8Abstand 0.5cm) (links) und Histogramme der Strömungsgeschwindigkeiten (rechts) für Ventilatorspannungen von 2V,4V,6V,8V (oben nach unten). Die mechanischen Kanalgrenzen sind durch die eingezeichneten Rechtecke definiert.

Die räumlich aufgelöste Vermessung der betriebsstromabhängigen Strömungsprofile am Kompressionsdüsenaustritt (Abbildung 7.8) zeigt für alle Betriebsspannungen eine maßgebliche Reduktion der Strömungsungleichförmigkeiten innerhalb der Düsengrenzen im Vergleich zur alleinigen Verwendung der laminarisierenden Wabenstruktur (Abbildung 7.9). So reduzieren sich durch die Verwendung der Kompressionsdüse die Strömungsungleichförmigkeiten entlang horizontaler und vertikaler Schnitte im Zentralbereich des Kanals um 53% bzw. 65%.

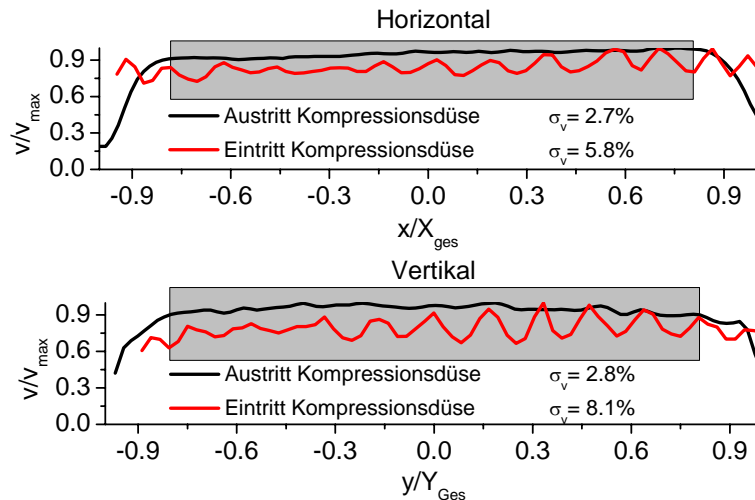


Abbildung 7.9: Vergleich der zentralen horizontalen (oben) und vertikalen (unten) normierten Strömungsprofile auf der Luv- und Lee-Seite der Kompressionsdüse bei einer Ventilatorspannung von 4V. Zum direkten Vergleich sind die x-Achsen auf den relativen Abstand zum Mittelpunkt des Eintritts- bzw. Austrittsquerschnitts der Düse normiert. Die y-Achsen sind auf die jeweilige Maximalgeschwindigkeit normiert.

Trotz signifikant erhöhter Standardabweichungen der Geschwindigkeit über den gesamten Messbereich, zeigen sich nur geringfügige Auswirkungen der erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten (Abbildung 7.8, links) auf die Homogenität der Strömungsfelder von 0.969 ± 0.003 . Diese sehr hohe Homogenität ist ein Hinweis auf kleine räumliche Geschwindigkeitsgradienten und damit auf die hohe Laminarität der Strömung auf der betrachteten räumlichen Skala von 1 mm.

Die Histogramme (Abbildung 7.8, rechte Spalte) zeigen innerhalb der untersuchten Strömungsgeschwindigkeiten eine monomodige Verteilungsstruktur. Für Strömungsgeschwindigkeiten ab einer mittleren Geschwindigkeit $v > 0.4 \text{ m/s}$ ergeben sich deutlich ausgeprägte Häufigkeitsspitzen. Der Grenzschichteinfluss und die dadurch im Düsenrandbereich hervorgerufenen niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten stellen bei diesen Einstellungen nur einen geringen Anteil an der Verteilung der Windgeschwindigkeiten dar. Zeitgleich erhöht sich allerdings der durch Reibungseffekte hervorgerufene Geschwindigkeitsgradient an den inneren Randbereichen der Düse. Gradienten dieser Art lassen sich aus physikalischen Gründen nicht vermeiden und müssen bei der Betrachtung der Austauschprozesse rechnerisch berücksichtigt werden.

Durch die Kontraktion des Strömungsprofils mittels der Düsen wird zusätzlich eine Erhöhung der erzielbaren Strömungsgeschwindigkeit erzielt und der Dynamikumfang hinsichtlich der erzielbaren Windgeschwindigkeit bei laminarer Strömung bis auf 3.5 m/s bei einer Ventilatorspannung von 8V erhöht (Abbildung 7.5). Windgeschwindigkeiten jenseits dieser Höhe sind, im Rahmen der hier zugrunde gelegten Windkanaldimensionen, stark anfällig für Turbulenzen und bedürfen einer verbesserten Auslegung der Laminarisierungsstrecke. Zudem ist bei diesen Windgeschwindigkeiten mit Ablösungseffekten an den gekrümmten Konturflächen der Kompressionsdüse zu rechnen. Da Windgeschwindigkeiten jenseits 1m/s zu Grenzschichtausdehnungen an der Blattoberfläche von weniger als 2 mm führen [22], kann sich auf mittlere Geschwindigkeiten von maximal 1.4 m/s ($U_{\text{Vent}} = 4\text{V}$) beschränkt werden.

7.3. Optische Komponenten des räumlich auflösenden Systems

TDLAS-Konzentrationsmessungen mit einer räumlichen Auflösung im Millimeterbereich bei gleichzeitig schnell wechselbarer Messpositionen erfordern eine Abkehr von mechanisch positionierbaren Aufbauten, wie sie in Kapitel 6 beschrieben sind. So lassen sich schnelle Laserstrahlpositionsänderungen auch bei mechanisch ortsfesten Spektrometereaufbauten und fixierten Messobjekten realisieren.

7.3.1. Galvanometerscanner

Zur schnellen und präzisen Ablenkung des fokussierten Laserstrahls werden zwei separat steuerbare Galvanometerscanner mit Au-beschichteten Planspiegeln verwendet. Dabei handelt es sich um motorisierte Spiegelhalterungen, deren Verstellwinkel um eine senkrecht zur Spiegeloberflächennormalen liegenden Rotationsachse mit Hilfe eines magnetischen Rotationsmotors vorgenommen wird.

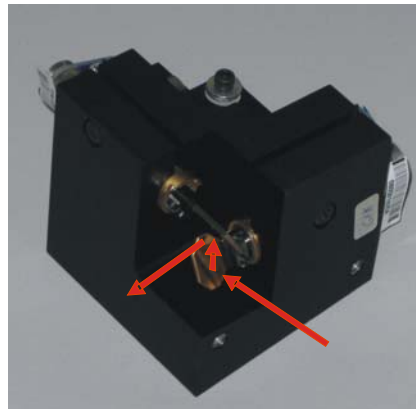


Abbildung 7.10: Galvanometerscannereinheit für eine simultan steuerbare vertikale und horizontale Ablenkung des Laserstrahls (rot).

Da die Übertragung der Drehbewegung auf die Spiegelachse magnetisch erfolgt, lassen sich sehr schnelle Laserstrahlablenkungen innerhalb eines Zeitraums von 300 μs realisieren. Die gewählte Montierung der vorhandenen Scanner (Abbildung 7.10) ermöglicht eine unabhängige Positionierung des Laserstrahls in horizontaler und vertikaler Richtung. Bei Positionierung eines Spiegels in den Fokus eines OAP-Spiegels, erzielt man somit eine Parallelverschiebung des Laserstrahls in zwei Dimensionen. Derartige Zeitskalen sind über rein mechanisch gesteuerte Spiegelverstelleinheiten nicht erreichbar. Die typischen Leistungsdaten des Systems sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Spiegelgröße	8 mm
Optische Strahlablenkung	$\pm 30^\circ$
Minimale Spiegelverstellung	40 μrad ($2.3 \cdot 10^{-3}^\circ$)
Bandbreite (typisch)	3000 Hz
Schrittdauer, kleine Auslenkungen	< 300 μs
Schrittdauer Gesamtbereich	< 1ms

Tabelle 3: Spezifikationen der eingesetzten Galvanometerscanner

Die minimal erreichbare Schrittdauer von $\sim 300 \mu\text{s}$ erhöht sich durch die software-basierte Scanneransteuerung für jeden Einzelschritt von $45 \mu\text{s}$ um 15%. Allerdings wäre selbst bei einer sequentiellen Ansteuerung von 1000 Messpunkten die Zeitauflösung der Gesamtmessung nur um 45 ms reduziert. Diese zusätzliche zeitliche Latenzzeit liegt allerdings außerhalb der erforderlichen Auflösungszeiten des konstruierten Systems, die im Sekundenbereich liegen.

7.3.2. Experimenteller Aufbau der optischen Komponenten

Mittels eines Galvanometerscannersystems allein lässt sich ein Laserstrahl nur in verschiedene Richtungen ablenken, kann aber seine räumliche Orientierung nicht beibehalten. Die Positionierung des Messstrahls erfolgt im fertigen Aufbau nach dem in Abbildung 7.11 gezeigten Prinzip. Dabei befindet sich ein Spiegel eines Galvanometerscanners im Fokuspunkt des Off-Axis-Parabolspiegels (OAP) 1. Der Laserstrahl ist dabei konfokal mit dem OAP 1 justiert. Diese Art der Justage gestattet, dass

- der Laserstrahl, unabhängig vom Laserablenkwinkel, das Messvolumen kollimiert durchläuft.
- bei Neigung des Spiegels der kollimierte Laserstrahl eine definierte Parallelverschiebung in vertikale (horizontale) Richtung erfährt. Diese ist nur von der eingestellten Neigung des scannenden Spiegels abhängig.

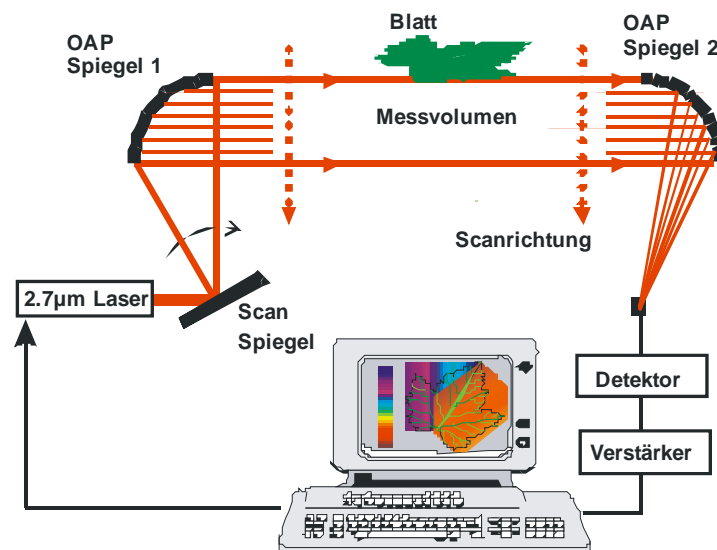


Abbildung 7.11: Schematisch dargestellter Aufbau zur Vermessung der vertikalen Grenzschichtstruktur von Pflanzenblättern. Der Laserstrahl wurde dabei auf den vertikal scannenden Spiegel (Abbildung 7.10) fokussiert. Zur vertikalen Parallelverschiebung des Laserstrahls befindet sich dieser im Fokuspunkt des OAP 1.

Der kollimierte Laserstrahl wird durch einen auf der Gegenseite des Messvolumens angebrachten, zweiten OAP auf einen in dessen Fokuspunkt angebrachten Detektor fokussiert. Eine Vermessung der Fokusdimensionen des OAP 2 ergab einen abschließenden Fokusdurchmesser von $\sim 300\mu\text{m}$.

Mit einem analog aufgebauten System lassen sich auch horizontal verlaufende Konzentrationsfelder vermessen. Dabei muss der Fokus des einkoppelnden Strahles allerdings auf das Zentrum des horizontal scannenden Spiegels justiert werden. Da dies eine Verlagerung des Fokuspunktes relativ zum einkoppelnden OAP darstellt, muss ebenso die Spiegeleinheit neu positioniert und justiert werden. Beibehalten der Vertikaljustage bei Horizontalverschiebung des Laserstrahls führt zu einer positionsabhängigen Neigung des Laserstrahls im Spiegelzwischenraum. Eine Simulation des erwarteten Strahlverlaufs (Abbildung 7.12) zeigt die dadurch entstehende Problematik. Bei vertikalen Konzentrationsgradienten durchquert ein geneigter Laserstrahl höhenabhängige Konzentrationsfelder. Dieser Umstand führt zu einer Mittelung über die vertikale H_2O -Struktur entlang des Laserstrahls. Gerade bei den erwarteten geringen Ausdehnungen der H_2O -Vertikalstruktur ergeben sich durch diese Neigung nicht quantifizierbare systematische Fehler. Die Simulation zeigt, dass die größten Abweichungen von der optimalen Horizontaltaillie in Blattnähe auftreten. Dabei treten innerhalb des Messvolumens vertikale Abweichungen bis zu einem Versatz von 3 mm auf, wodurch die Interpretation der Messungen

bei Windgeschwindigkeiten ab 1 m/s und der angenommenen vertikalen Grenzschichtausdehnung kleiner als 3 mm große systematische Fehler aufweisen kann.

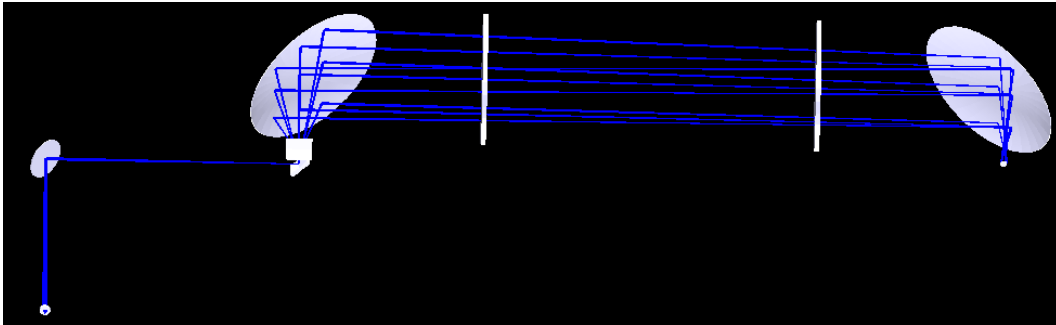


Abbildung 7.12: Simulierter Strahlverlauf zwischen den OAP Spiegeln bei Dejustage des Laserfokuspunktes relativ zum Fokalkpunkt des einkoppelnden OAP-Spiegels (links). Die Sicht ist entlang der Strömungsrichtung. Man erkennt eine deutliche Abweichung der Strahlverläufe von der optimalen horizontalen Ausrichtung.

Die Simulation des Strahlenganges zeigt deutlich, dass für aussagekräftige Messungen eine stabile und präzise Justage des gesamten Systems notwendig ist. Um Probleme durch Strahlversatz und Neigung zu vermeiden, wurden die Experimente zur Grenzschichtausdehnung ausschließlich in vertikaler Richtung durchgeführt.

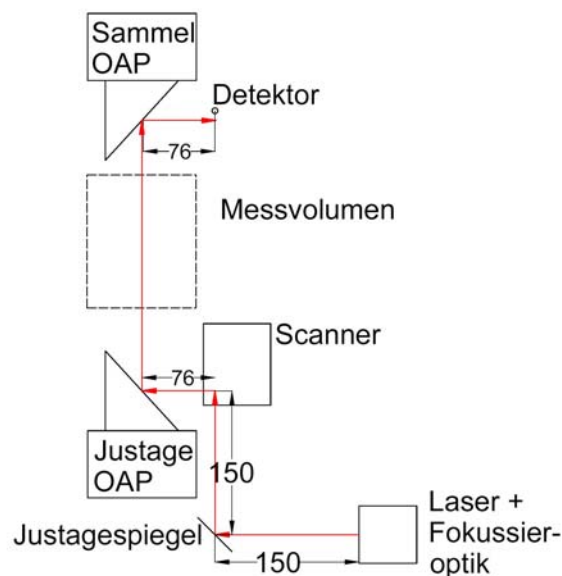


Abbildung 7.13 Schematische, maßstabsgetreue Komponentenanzordnung des Galvanometerbasierten Messsystems (Angaben in mm). Die Brennweite des Laserstrahls ist durch den Abstand von Fokussieroptik und Scanner (300mm) gegeben.

Der gesamte Aufbau des optischen Systems (Abbildung 7.13) besteht auf der Steuerseite des Systems aus dem in einer Fokussieroptik verbauten Laser (Kapitel 5.1), einem Justierspiegel, dem 2D-Galvanometerscannersystem und dem Justage OAP-Spiegel mit einem Durchmesser von 76 mm. Der Arbeitsabstand zwischen Galvanometerscanner und Justage OAP-Spiegel beträgt 76 mm. Um eine kompakte Konstruktion der optischen Komponenten zu gewährleisten, wurde der Laserstrahl mit Hilfe eines Justagespiegels auf das Zentrum des vertikal verstellenden Spiegels justiert. Die Verwendung des Justagespiegels ermöglicht zudem eine verbesserte planparallele Ausrichtung des auf die Galvanometerscannerspiegel treffenden Laserstrahls.

Innerhalb des Messvolumens wird ein kollimierter Laserstrahlverlauf benötigt. Dabei ist der effektive Durchmesser direkt mit dem Öffnungswinkel des Laserstrahls am Laser-

brennpunkt verknüpft. Der Fokus-Öffnungswinkel und damit der erzielte Strahldurchmesser verringern sich dabei mit steigender Brennweite des Laserstrahls. Um einen Kompromiss zwischen freier optischer Wegstrecke und kleinem Laserstrahldurchmesser im Messvolumen zu realisieren, wurde ein Abstand zwischen Fokussieroptik und Spiegel des Galvanometerscanners von 300 mm gewählt. Durch diesen Abstand ergibt sich am Auftreffpunkt des Lasers auf den OAP-Spiegel ein rechnerischer Strahldurchmesser (geometrische Optik) von 1mm wodurch eine optische Auflösung des Setups von 1 mm erreicht wird.

Bei optimal justiertem Aufbau ermöglicht das Setup einen maximal abtastbaren Bereich von ± 54 mm (relativ zur Nullstellung) in zwei Dimensionen. Unter Berücksichtigung der mechanischen, rauschbedingten unteren Auflösungsgrenze des Systems (Tabelle 3), ergibt sich bei maximaler mechanischer Auflösung (13288 Punkte) insgesamt eine hardwarebedingte Untergrenze der zeitlichen Auflösung eines Vertikalprofils von 4.58s. Um eine derart hohe kombinierte Zeit- und Raumauflösung zu erreichen, benötigt man für ungemittelte Konzentrationsmessungen eine Lasermodulationsfrequenz von ca. 3kHz, die mit dem verwendeten 2.7 μ m-DFB-Laser noch zu erzielen sind.

Aufgrund der geringen räumlichen Ausdehnung der erwarteten H₂O-Grenzschichtstruktur und deren räumlicher Variation, müssen die optischen Laserstrahleigenschaften und die Positioniergenauigkeit des Galvanometerscannersystems bis auf 100 μ m genau bekannt sein. Aufgrund der kleinen Strahlausdehnung und der benötigten präzisen Positionsanalyse des Strahls kann hier nicht mit den handelsüblichen IR-Viewer-Karten gearbeitet werden. Zur Vermessung des Laserstrahlprofils und der variablen Strahlposition mit der erforderlichen Genauigkeit kam daher eine pyroelektrische Kamera (Spezifikationen siehe Tabelle 4) zum Einsatz.

Spektralbereich	13 - 355nm und 1.06 - 3000 μ m
Aktive Detektorfläche	12.4mm x 12.4mm
Pixelabstand	100 μ m x 100 μ m
Pixelanzahl	124 x 124
Pixelgröße	85 μ m x 85 μ m
Zeitliche Auflösung	24 Hz

Tabelle 4: Spezifikationen der zur Strahlvermessung verwendeten pyroelektrischen Kamera.

Dies ermöglichte eine simultane Vermessung der räumlichen Ausdehnungen des Strahlprofils als auch eine Bestimmung der Laserstrahlposition als Funktion der aktuellen Spiegelstellungen (Abbildung 7.14). Bei variabler Neigung des vertikal scannenden Galvanometerscanners und zentral ausgerichteter, fixierter Spiegelstellung des horizontal scannenden Galvanometerscanners ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Winkel und Strahlposition mit einer Steigung von 1.8mm/°.

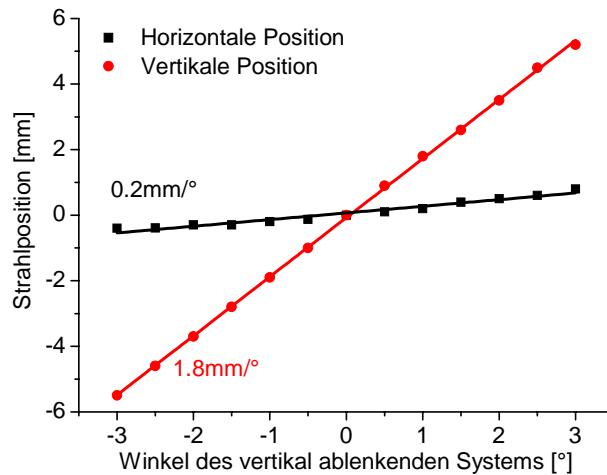


Abbildung 7.14: Horizontale (schwarz) und vertikale (rot) Position des Laserstrahlzentrums bei Variation des Y-Scannerspiegels.

Die Wanderung des Laserzentrums von $0.2\text{mm}/^\circ$ in horizontaler Richtung wird durch eine horizontale Neigung des Laserstrahls am Austrittspunkt der Fokussieroptik verursacht. Dadurch bedingt weist der Auftreffwinkel des Laserstrahls eine Abweichung von der optimal senkrechten Einfallrichtung auf den vertikal ablenkenden Galvanometerscannerspiegel auf. Diese Dejustage wird durch die schräge Montierung der Fokussierlinse hervorgerufen. Da das Strahlprofil des perfekt senkrecht ausgerichteten Laserstrahls Abweichungen vom benötigten Gaußschen Strahlprofil zeigt, muss diese Abweichung für eine besser definierte räumliche Auflösung in Kauf genommen werden. Der gesamte horizontale Versatz des Laserstrahls innerhalb des abgetasteten Vertikalbereichs von 10.8mm beträgt dabei 1.2mm . Für die Analyse der Grenzschichtdynamik in strömenden Medien bei typischen Strömungsgeschwindigkeiten ab 0.1m/s stellt diese Abweichung keinen merklichen Einfluss auf die gemessenen Vertikalprofile der H_2O -Grenzschicht von Pflanzenblättern dar und kann für die spätere Interpretation vernachlässigt werden.

7.4. Software für hohe Datenaufnahmeraten an einem Standard-PC

Bei der Entwicklung der Datenaufnahmesoftware für zeitlich hoch aufgelöste TDLAS-Messungen muss in erster Linie auf die verfügbaren Hardware-Ressourcen Rücksicht genommen werden. Die im folgenden verwendete 18-Bit Mehrkanal-AD-Wandler-Karte NI-6281 ermöglicht dabei eine maximale Datenaufnahmerate von 625 kSamples/s . Berücksichtigt man, dass für verlässliche TDLAS-Messungen die Stützstellenanzahl der aufsteigenden Lasermodulationsrampe 500 Punkte beinhalten soll, ergeben sich maximal 625 detektierbare Absorptionsprofile pro Sekunde. Zusätzlich müssen an jedem Einzelpunkt der Konzentrationsmessung Druck- und Temperaturinformationen gelesen werden. Da die verwendete Hardware keinen parallelen Zugriff auf unterschiedliche Kanäle ohne Einbußen der Datenaufnahmerate ermöglicht, müssen Temperatur, Druck und detektierte Lasermodulationssignale sequentiell ausgelesen werden. Erst dies ermögliche eine maximale Zeitauflösung der Absorptionsmessung.

Bei der Entwicklung der Software wurde im Vorfeld ermittelt, dass für eine ortsfeste Konzentrationsbestimmung nur geringe maximale Temperatur- und Druckschwankungen von 0.2 K/s bzw. 1 mbar/s auftreten. Diese Schwankungsbreite entspricht den typischen atmosphärisch bedingten Hintergrundschwankungen und bewegt sich im Bereich von 0.06% bzw. 0.1% des aktuellen Temperatur und Druckwertes. Bei einer zeitlichen Auflösung von maximal 1 s pro ermittelten Konzentrationswert, rechtfertigt dies die sequentielle Datenaufnahmeprozedur von Lasermodulationssignal, Temperatur und Druck. Höhere zeitliche Auflösungen einer punktuellen Konzentrationsmessung verringern die Druck- und Temperaturschwankungsbreite, so dass die oben angegebenen Schwankungsbreiten jeweils obere Schranken darstellen.

Zur Verdeutlichung der Datenaufnahmestruktur für die Vermessung der Konzentrationsfelder dient Abbildung 7.15.

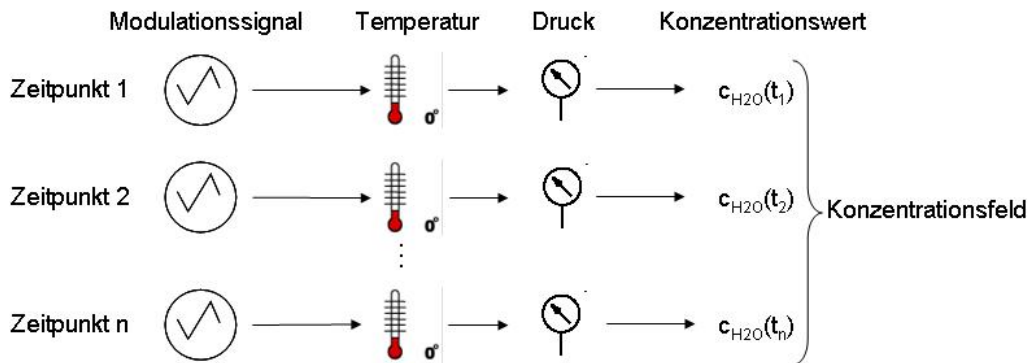


Abbildung 7.15 Struktur der Datenaufnahmeprozedur für räumlich aufgelöste Konzentrationsmessungen der folgenden Kapitel.

Zu jedem Zeitpunkt t_i wird ein Lasermodulationssignal mit fest vorgegebener Periodenanzahl m aufgezeichnet. Anschließend werden m Temperatur- und m Druckwerte gemessen und jeweils zu einem zugehörigen Wert gemittelt. Ebenso wird aus dem aufgezeichneten Lasermodulationssignal ein auf eine Periode bezogener Mittelwert berechnet und daraus der Flächeninhalt der Absorptionslinie ermittelt. Die Kombination dieser Werte ergibt abschließend die Konzentration zum Zeitpunkt t_i . Für räumlich aufgelöste Konzentrationsmessungen steht der Zeitpunkt t_i stellvertretend für einen örtlichen Messpunkt. Jeweils n Konzentrationswerte ergeben ein räumliches Konzentrationsfeld (zweidimensional) oder ein räumliches Konzentrationsprofil (eindimensional).

7.4.1. Einzelmodulation-getriggerte Datenaufnahme

Standardmäßig wird bei Konzentrationsmessungen mittels direkter TDLAS die Datenaufnahme einer einzelnen Lasermodulationsperiode per Triggersignal gesteuert. Dies ermöglicht eine direkte phasenstarre Mittelung aufeinanderfolgender Modulationsperioden zur Unterdrückung des Rauschens.

Durch die zeitliche Verzögerung des Softwaresignals können dabei direkt aufeinander folgende Modulationsperioden des Lasers verworfen werden, so dass im ungünstigsten Fall nur jede zweite Modulationsperiode erkannt wird. Durch Beschränkung der Datenaufnahme der Modulation auf eine Länge von $4/5$ der Modulationsdauer konnte dieses Verhalten zwar reduziert, jedoch nicht vollständig beseitigt werden. Es zeigte sich, dass es sich hierbei um ein generelles Problem der National-Instruments Hardwareansteuerung des Funktionsgenerators handelt.

Da die Verlustrate einzelner Modulationsperioden zusätzlich modulationsfrequenzabhängig ist, ergeben sich bei einer Mittelung von m Modulationsperioden nur schwer erfassbare Informationen über die real erzielte zeitliche Auflösung.

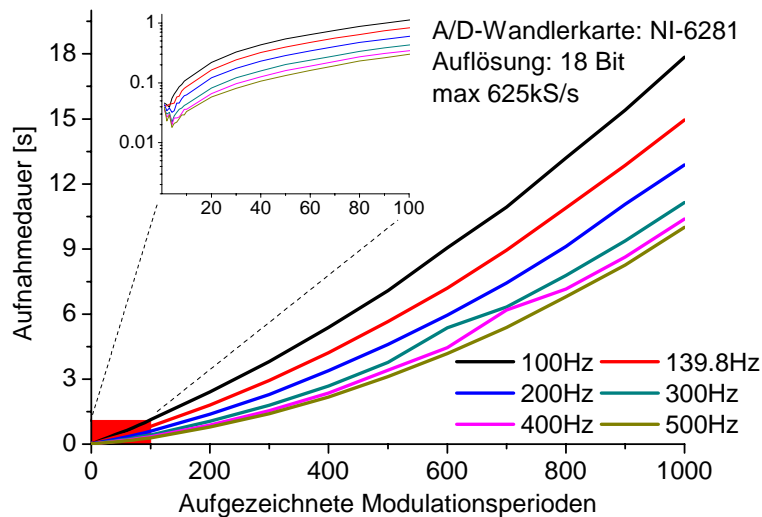


Abbildung 7.16: Datenaufnahmedauer bei einzeln getriggerten, sequentiell aufgezeichneten Modulationsperioden für verschiedene Lasermodulationsfrequenzen zwischen 100 Hz und 500 Hz.

Durch die modulationsfrequenzabhängigen Verlusten entstehende Zeitverzögerung und die anschließend ausgeführte Mittelung der einzelnen Absorptionsprofile, ergibt sich eine nicht lineare, von der Modulationsfrequenz und Mittelungszahl abhängige Zeitauflösung (Abbildung 7.16). Da sich in vorausgegangenen Arbeiten ^[40,127] und der Charakterisierung des ortsfesten messenden Spektrometers (Kapitel 5.2) eine Mittelungszahl von 100 als Kompromiss zwischen erzielbarer Zeitauflösung und Rauschunterdrückung als geeignet herausgestellt hat, ergibt sich bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz eine maximal mögliche Zeitauflösung einer Einzelpunktmessung von 0.3s pro 100 Mittelungsperioden. Dies entspricht einer Verschlechterung vom hardwaretechnisch erreichbaren Wert von 66% (Abbildung 7.17).

Die nur selten gewählte nichtmittelnde Variante erreicht bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz eine Zeitauflösung von 39ms und weicht damit sogar um 1950% von der reinen Modulationsdauer für eine einzelne Lasermodulation ab (2ms) (Abbildung 7.17). Diese Abweichungen entstehen durch die periodische Triggerung und Re-Initialisierung der Datenaufnahme einzelner Modulationen.

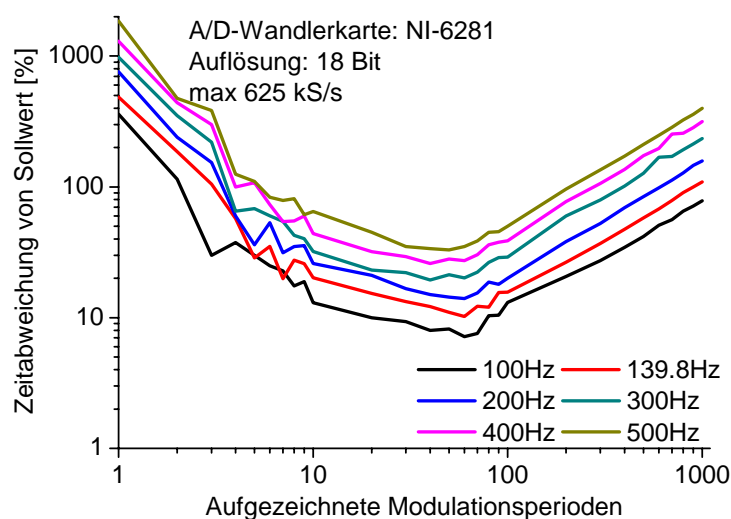


Abbildung 7.17: Abweichung der Aufnahmmedauer vom hardwaretechnisch erreichbaren Wert für unterschiedliche Lasermodulationsfrequenzen von 100 Hz bis 500 Hz.

Da die Initialisierungsdauer der Datenaufnahme pro Modulation konstant ist, wächst mit steigender Modulationsfrequenz der Anteil der Initialisierungsphase in Bezug auf die

reale Modulationsdauer. Somit erhöht sich die Abweichung vom hardwaretechnisch erreichbaren Sollwert als Funktion der Modulationsfrequenz (Abbildung 7.17).

Eine Erhöhung der Mittelungszahl ergibt zunächst eine Verringerung der relativen Abweichung, wobei aber bei weiterem Anstieg der Mittelungen die länger andauernde Mittelungsprozedur eine weitere Verschlechterung der maximal erreichbaren zeitlichen Auflösung ergibt.

Die bei einer Mittelungszahl von 100 Modulationsperioden maximal erreichbare zeitliche Auflösung von 0.3s pro Messpunkt erlaubt bei einer räumlichen Auflösung von 0.2mm die Vermessung eines Vertikalprofils von 10mm der H₂O-Konzentration innerhalb 15 Sekunden.

Diese Standardmethode besitzt den Vorteil, dass Messdaten während der Datenaufnahme gemittelt werden und somit ohne weitere Datenverarbeitung pro Messpunkt nur wenig Speicherplatz belegt wird. Dadurch eignet sich diese Art der Datenaufnahme besonders für Langzeitmessungen mit reduzierter zeitlicher Auflösung. Für eine zeitlich hochaufgelöste Messung stellt diese Methode nicht die erwünschte nötige, hohe Datendurchsatzrate zur Verfügung. Dies macht sich in erster Linie bei einer hohen räumlichen Auflösung des vermessenen Konzentrationsfelds und einer damit verbundenen hohen Schrittzahlen des Galvanometerscanners bemerkbar.

7.4.2. Konzentrationsmessung mittels getriggelter Wellenzüge

Im Gegensatz zur Konzentrationsmessung durch individuell getriggerte Modulationsperioden und deren anschließender Mittelung, besteht die Möglichkeit der Aufnahme eines gesamten Wellenzuges einer fest gewählten Periodenanzahl. Die Anzahl der aufgenommenen Perioden entspricht dabei der Anzahl der zu mittelnden Einzelperioden.

Der Vorteil dieser Methode ergibt sich durch die reduzierte Triggerzahl und die damit vermiedenen Initialisierungsbefehle bedingte geringere Verzögerungszeit. Dadurch ergibt sich für unterschiedliche Modulationsfrequenzen ein linearer Zusammenhang zwischen der möglichen zeitlichen Auflösung und der Anzahl der zu mittelnden Modulationsperioden (Abbildung 7.18).

Bei einer Modulationsfrequenz von 500 Hz und 100 aufgenommenen Perioden, erreicht dieser Ansatz für einen einzelnen Konzentrationswert eine zeitliche Auflösung von 0.22s. Dies stellt im Vergleich zur sequentiellen getriggerten Periodenaufnahme (Kapitel 7.4.1) eine Verbesserung der zeitlichen Auflösung um 26% dar.

Der erreichte Zeitgewinn verdeutlicht sich bei Betrachtung eines vermessenen Konzentrationsfeldes mit 100 einzelnen Messpunkten. Die ursprüngliche Methode erzielt dabei nur eine zeitliche Auflösung von 30s, wohingegen mit der neuen Methode ein komplettes Konzentrationsfeld in 22s vermessen werden kann. Diese Art der Datenaufnahme eignet sich insbesondere für hohe Modulationsfrequenzen bei gleichzeitig hoher Mittelungszahl. So ergibt sich bei einer Modulationsfrequenz von 500 Hz und 500 zu mittelnden Modulationsperioden bereits eine Verbesserung um das 3-fache. Zudem weist diese Methode keine modulationsabhängige Verlustrate auf.

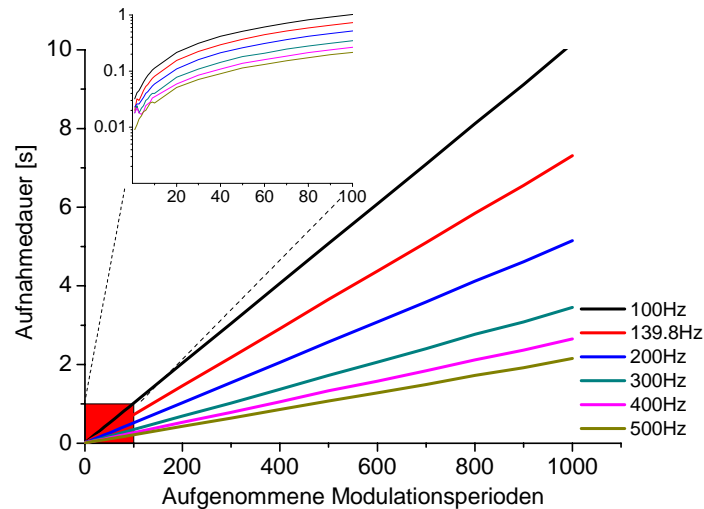


Abbildung 7.18: Datenaufnahmepformance beim Wellenzug-getriggerten Aufnahmeverfahren bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen im Bereich 100 – 500Hz.

Allerdings zeigen sich auch hier Abweichungen der maximal erzielbaren Datenaufnahmerate von der hardwaretechnisch erwarteten Performance (Abbildung 7.19). Vor allem im Bereich sehr kurzer Mittelungsintervalle (1-10 Mittelungen) weisen beide Verfahren ein vergleichbares Zeitverhalten auf. Da die durch häufige Triggerereignisse und Re-Initialisierung bedingte Verzögerung der Datenaufnahme stark reduziert wurde, zeigt sich eine deutlich geringere Abweichung vom theoretisch erreichbaren Wert. Im Vergleich zur Aufnahme individuell getriggelter Lasermodulationen beträgt die Abweichung vom Optimalwert bei einer Mittelungszahl von 100 Perioden und einer Modulationsfrequenz von 500 Hz nur noch 10.5%.

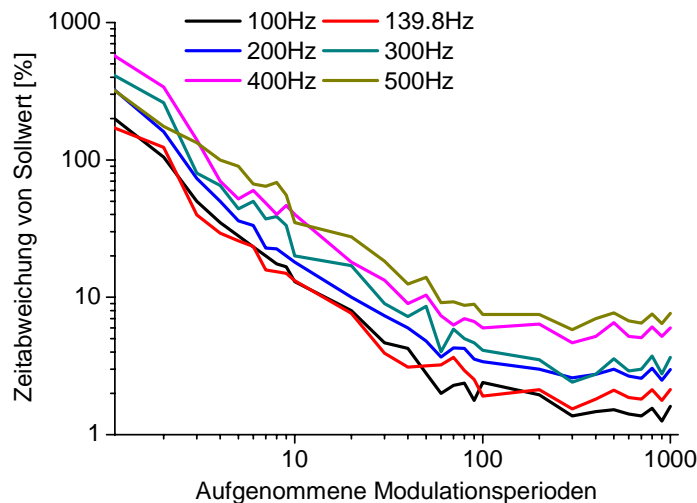


Abbildung 7.19: Abweichung der Datenaufnahmerate vom theoretisch erreichbaren Wert für unterschiedliche Modulationsfrequenzen bei getriggelter Aufnahme kompletter Wellenzüge.

Diese Art der Datenaufnahme stellt die schnellstmögliche Variante hinsichtlich der reinen Rohdatengewinnung dar, erlaubt allerdings keine Echtzeitkonzentrationsbestimmung, ohne Verzögerungen zwischen direkt aufeinanderfolgenden Messpunkten in Kauf zu nehmen.

Diese entstehen durch die unverzichtbare Aufteilung des Wellenzuges in Einzelmodulationen und deren phasenstarre Mittelung. Um eine möglichst hohe zeitliche Auflösung aufrecht zu halten, können die kompletten, nicht weiter prozessierten Wellenzüge im RAM gespeichert und in einem Nachbearbeitungsschritt aufgeteilt werden. Dies ermög-

licht über einen kurzen Zeitraum eine konstante hohe Datenaufnahmerate, die allerdings durch Abspeicherung der Rohdaten periodisch unterbrochen werden muss. Diese Abspeicherungsprozedur verursacht Unterbrechungen der Datenaufnahme. Dies führt über den gesamten Messzeitraum gesehen, zu einer Herabsetzung der zeitlichen Auflösung.

Aufteilung der Wellenzüge in Einzelmodulationen

Für eine Konzentrationsbestimmung müssen die aufgenommenen Wellenzüge phasenstarr in einzelne Modulationsperioden aufgeteilt werden. Durch die asynchron laufenden Taktgeber der Oszillatoren der A/D-Wandlerkarte und des Funktionsgenerators entsteht eine sich addierende pixelweise bzw. zeitliche relative Verschiebung der starr in 1000 Pixel aufgeteilten Einzelmodulationen. Ohne eine Synchronisation der A/D-Wandlerkarte mit dem Funktionsgenerator zerstört dies die Phasenstarre.

Um eine phasenstarre Mittelung der einzelnen Modulationsperioden zu gewährleisten, lässt sich der Wellenzug nicht einfach in äquidistante Teilstücke konstanter Periodenlänge aufteilen. Dieser Effekt kann bei sehr kurzen Mittelungsintervallen mit bis zu fünf Modulationsperioden vernachlässigt werden, jedoch addieren sich die einzelnen Verschiebungen mit ansteigender Mittelungszahl.

Eine Möglichkeit zur stabilisierten Wellenzugaufteilung stellt die Verwendung der Autokorrelation [128] dar. Dabei wird das aufgenommene Messsignal einer Autokorrelation

$$K(\tau) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_0^{2T} x(t) \cdot x(t + \tau) dt \quad \text{Gl. (56)}$$

unterzogen. Hierbei bezeichnen T die Gesamtlänge des Messsignals $x(t)$ und τ den gewählten zeitlichen Versatz. Diese Funktion der Verschiebung τ zeigt ein globales Maximum bei einer Verschiebung $\tau=0$. In diesem Fall liegen die beiden Signalformen perfekt übereinander.

Treten innerhalb des Messsignals Wiederholungen einzelner Signalformen auf, so entsprechen die Lagen der weiteren Autokorrelationsmaxima der Dauer einzelner periodischer Signalanteile (Abbildung 7.20). Die Positionen der Autokorrelationsmaxima indizieren somit die Lage der Trennungspunkte. Schlussendlich lässt sich so der gesamte Wellenzug in phasenstarr mittelbare Einzelmodulationen aufteilen (Abbildung 7.20).

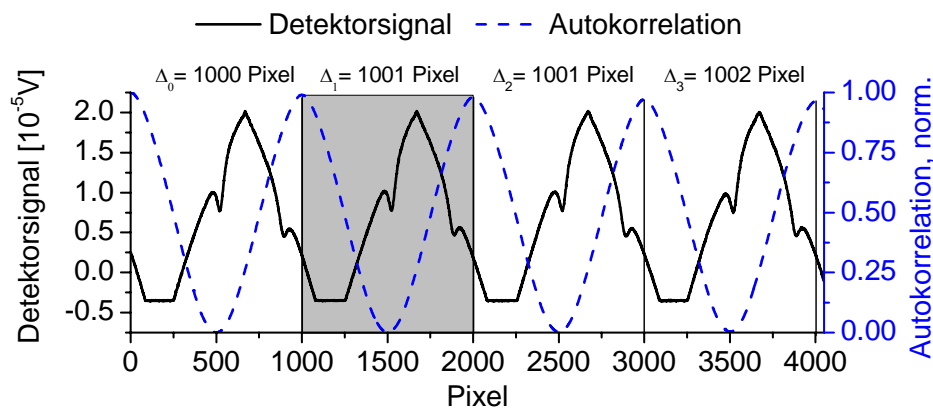


Abbildung 7.20 Ausschnitt aus aufgenommenen Wellenzug mit Absorptionsstruktur (schwarz) und Autokorrelationssignal (blau, gestrichelt) zur Separation in phasenstarr mittelbare Einzelperioden. Die vertikalen Linien und zugehörige Pixelzahlen markieren die jeweils präzisen Trennungspositionen der einzelnen Modulationsperioden (grauer Bereich).

Die Auswirkungen der asynchron laufenden Taktgeber machen sich erst bei der Verwendung höherer Mittelungszahlen bemerkbar. So zeigen die mittels der Autokorrelation bestimmten präzisen Abstände Δ_i in Abbildung 7.20 bereits für die ersten vier Modulationsperioden eine leichte Abweichung vom gewünschten optimalen Wert von 1000 Pixeln.

Wie in Abbildung 7.21 ersichtlich ist, ergibt sich durch die Asynchronität eine mit der Modulationsperiode anwachsende Abweichung der realen Trennungsposition vom Sollwert 0.

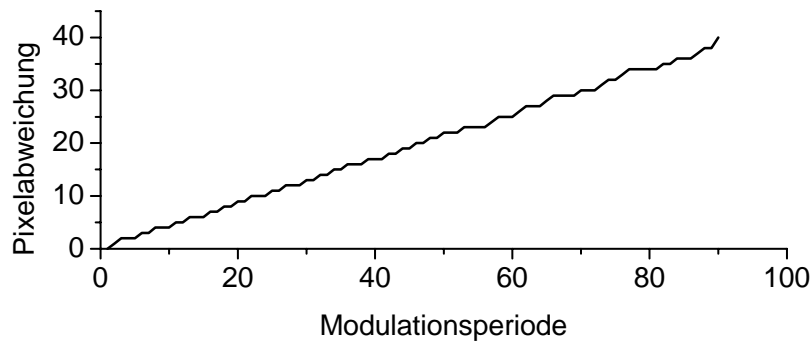


Abbildung 7.21 Abweichung der Autokorrelationsmaxima vom optimalen Wert 1000 Pixel als Funktion der Modulationsperiode.

Die Abweichung weist keinen streng monoton steigenden Verlauf auf, sondern ist mit Bereichen konstanter Trennungsmarkenabstände durchsetzt. Eine Separation in einzelne Modulationsperioden anhand fest vorgegebener Trennungsmarkenabstände führt damit unweigerlich zum Verlust der Phasenstarre.

Die maximale Abweichung von 40 Pixeln entspricht bei einer Modulationsfrequenz von 500 Hz einer spektralen Abweichung von 0.086cm^{-1} und damit unter atmosphärischen Umgebungsbedingungen einem Versatz von ~ 0.4 Lorentzbreiten (FWHM). Eine Anpassung einer beliebigen Formfunktion ist somit unmöglich oder nur mit nicht zu quantifizierenden Abweichungen der Absolutkonzentration behaftet.

Gerade in strömenden Systemen können Störungen des Messsignals auftreten, die während der Auswertung zu einer falschen Konzentrationsbestimmung führen. Da die mittlere Integrationsdauer des Messsignals, je nach Anzahl der zu mittelnden Modulationsperioden, zwischen 0.22 s und 0.7 s beträgt, dürfen innerhalb dieses Zeitraums nur geringe Signalfluktuations auftreten. Enthält ein Wellenzug starke Störsignalanteile durch turbulente Effekte, zu starkes Signalrauschen oder große Variationen der Intensität, ist eine eindeutige Bestimmung der Autokorrelationsmaxima nicht möglich. Um nicht reproduzierbare, verfälschte Messergebnisse zu vermeiden, werden derartige Wellenzüge verworfen.

Die Verwendung der Autokorrelation zur Separierung der Einzelmodulationen bedeutet allerdings einen stark erhöhten Rechenaufwand. Um eine konstant kurze Messzeit für eine Einzelpunktmessung von 0.22s zu erhalten, ist es daher nötig die Aufteilung der Wellenzüge in periodischen Abständen, nach einer fest vorgegebenen Anzahl an einzelnen Messpunkten vorzunehmen. Dies reduziert zwar die globale Datenaufnahmerate, erlaubt aber durch den Einsatz von Multi-Core-Prozessoren das Verschieben der Datensätze auf externe Rechner und dortige Aufteilung der Wellenzüge. In einer weiter entwickelten Version der aktuell verwendeten Datenaufnahmesoftware wird dies die erreichbare Zeitauflösung signifikant erhöhen.

7.5. Validierung der räumlichen und zeitlichen Auflösung des Systems

Die abschließende Charakterisierung und Überprüfung der räumlichen sowie der zeitlichen Auflösungsfähigkeit des Systems muss anhand des kombinierten Gesamtaufbaus durchgeführt werden. Aufgrund der durch die Strahlformungsoptik bedingten langen Wegstrecken außerhalb des eigentlichen Messvolumens von 65 cm, leiden H_2O -Messungen unter dem starken atmosphärischen H_2O -Hintergrundsignal und dadurch bedingter Sättigung des Absorptionssignals. Eine endgültige Validierung und Justage des Systems kann unter atmosphärischen Bedingungen daher nicht anhand der H_2O -Absorptionslinie erfolgen.

Durch Wahl einer Arbeitstemperatur von 21.8°C lässt sich der verwendete 2.7µm-Laser als CO₂-Spektrometer mittels der R12e-Absorptionslinie betreiben (Abbildung 7.22). Wegen der Spezies- und Wellenlängenunabhängigkeit des Spektrometersystems, lassen sich mittels der gewonnenen Ergebnisse Rückschlüsse auf diese Größen bei späterer Vermessung von H₂O-Konzentrationsfeldern erzielen.

Eine ortsfest durchgeführte CO₂-Konzentrationsbestimmung bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz und einer Absorptionslänge von 0.704m zeigt Abbildung 7.22. Das ungemittelte Absorptionslinienprofil weist bei einer optischen Dichte von 0.12 ($c=361$ ppm) ein Residuum von $\sigma=1.4\cdot10^{-3}$ auf.

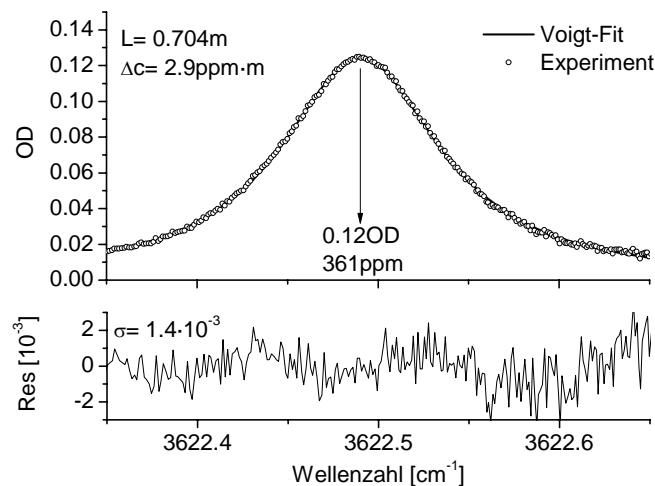


Abbildung 7.22 Bei einer Modulationsfrequenz von 500 Hz gemessenes, ungemitteltes Absorptionsprofil der CO₂-Absorptionslinie R12e.

Somit lassen sich selbst bei ungemittelt bestimmten CO₂-Konzentrationen Nachweisgrenzen von 2.9 ppm·m erreichen. Da das Residuum auf einer Skala von $4\cdot10^{-3}$ OD nur statistische Anteile aufweist, lässt sich die bei der Mittelung über 100 Absorptionsprofile das Rauschen um den Faktor 10 unterdrücken. Unter Verwendung eines 100-fachen Mittels wäre das System bei identischer Zeitauflösung in der Lage, eine extrapolierte normierte Auflösung von 290ppb·m zu erreichen. Jedoch ist dafür eine deutlich schnellere A/D-Wandlerkarte mit niedrigerer Bit-Auflösung nötig, so dass der extrapolierte Wert nur als Anhaltspunkt dienen kann.

Ein mittels einer bekannten CO₂-Emissionsstruktur erzeugtes räumlich heterogenes Konzentrationsfeld erlaubt eine simultane Charakterisierung der räumlichen und zeitlichen Systemperformance.

7.5.1. Bestimmung der räumlichen Auflösung

Für die Bestimmung der räumlichen Auflösung des scannenden Systems wurde im Zentrum des Messvolumens eine vertikal ausströmende kreisförmige Düse mit einem Innendurchmesser von 4 mm platziert. Um eine Beeinflussung des Laserstrahls durch die Düsenstruktur zu vermeiden wurde das Zentrum des Laserstrahls 1 mm oberhalb der Düse positioniert.

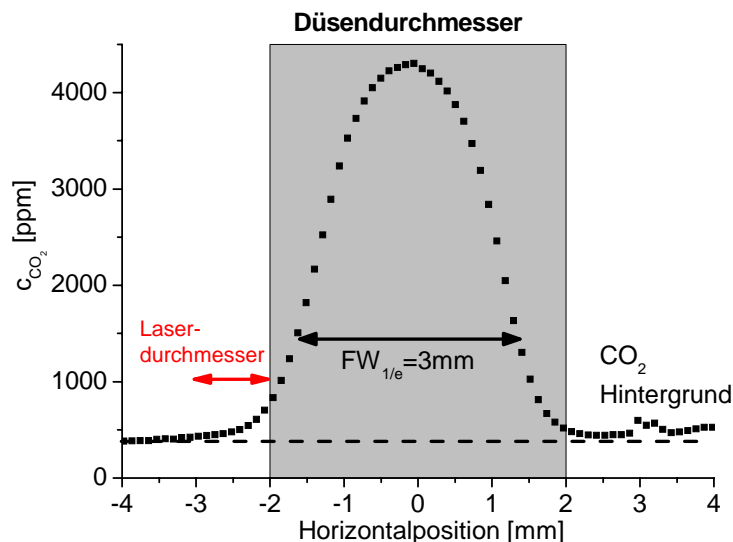


Abbildung 7.23: Zur Bestimmung der erzielbaren räumlichen Spektrometerauflösung lateral aufgelöstes Profil eines CO₂-Jets (grauer Bereich, d= 4 mm).

Durch den Strömungscharakter des vermessenen Phantoms und eventuell vorhandener Turbulenzen, wurde bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz und 10 zu mittelnenden Modulationsperioden eine Positionsauflösung von 0.11mm gewählt.

Da sich das Laserstrahlprofil (d= 1mm) mit der Jetstruktur überlagert, ergibt sich bereits bei geringem Überlapp zwischen Laserstrahl und Gasjet ein messbarer Anstieg der gemessenen CO₂-Konzentration (Abbildung 7.23, grauer Bereich). Die vermessene Phantomstruktur (Abbildung 7.23) des CO₂-Jets reproduziert dabei bei Berücksichtigung des laserstrahlprofils die räumlichen Horizontaldimensionen des CO₂-Jets mit einer Genauigkeit von besser als 0.2mm.

Die erzielte zeitliche Auflösung liegt dabei bei 3s Sekunden für einen Horizontalbereich von 8mm. Im Vergleich zur Vermessung räumlicher Konzentrationsstrukturen mit Hilfe des mechanisch basierten Systems (Kapitel 6), ergibt sich eine Steigerung der erzielbaren zeitlichen Auflösung um den Faktor 12, wobei die zeitliche Auflösung nach wie vor nur durch die maximale Datenaufnahmerate der verwendeten A/D-Wandlerkarte begrenzt wird.

7.5.2. Bestimmung der maximalen Zeitauflösung

Die Kombination der verstellbaren Spiegel mit den beiden OAP-Spiegeln ermöglicht eine schnelle Abtastung des flächigen CO₂-Konzentrationsfeldes in direkter Umgebung des emittierten Jets. Um eine, durch Turbulenzen bedingte, Störung des aufgenommenen Wellenzuges zu vermeiden und gleichzeitig die maximale Rastergeschwindigkeit des heterogenen CO₂-Feldes zu bestimmen, wurde auf eine Mittelung der einzelnen Lasermodulationen verzichtet. Die Größe des vermessenen Feldes enthält bei einer Fläche von 130 mm² und einer räumlichen Auflösung von 0.3mm 1615 diskrete Datenpunkte. Bei einer Datenaufnahmerate von 500 kSamples/s und einer Modulationsamplitude von 500 Hz konnte eine Geschwindigkeit von 3ms/Punkt erreicht werden, woraus sich eine Messzeit des Gesamtfeldes von 4.8s ergibt. Die Analyse aller Residuen zeigt eine mittlere Standardabweichung von $\sigma = 2.3 \cdot 10^{-3}$ OD und führt auf eine mittlere, normierte Konzentrationsauflösung von 5.7 ppm·m. In einzelnen Messpunkten des vermessenen Konzentrationsfeldes konnten bei einer CO₂-Konzentration von 361ppm (OD=0.12) Residuen mit $\sigma = 1.4 \cdot 10^{-3}$ erreicht werden (Beispiel siehe Abbildung 7.22), so dass sich die Konzentrationsauflösung bis zu $2.9 \cdot 10^{-3}$ verbessert.

Die räumliche Struktur des CO₂-Jets tritt deutlich in den sichtlinienintegrierten 2D-Konzentrationsmessungen hervor (Abbildung 7.24). Dabei zeigt sich innerhalb eines vertikalen Abtastbereichs von 12mm ein ausgeprägter Strömungskanal mit einem konstanten

mittleren Durchmesser von 3.8mm (markierter Bereich). Aufgrund der Radialsymmetrie des Systems tritt der Zentralbereich des Scans deutlicher als die Randbereiche des Jets hervor. Die räumlichen Konzentrationsschwankungen innerhalb des Jet-Zentralbereichs entstehen durch eine Überlagerung räumlich und zeitlich turbulenter Mischungsprozesse. Diese können, bedingt durch den sequentiellen Charakter der Messung allerdings nicht voneinander getrennt werden. Durch Turbulenz hervorgerufene Mischprozesse bewirken eine Auflösung der Jetstruktur bei größeren Abständen des Messpunktes von der CO₂-emittierenden Austrittsöffnung.

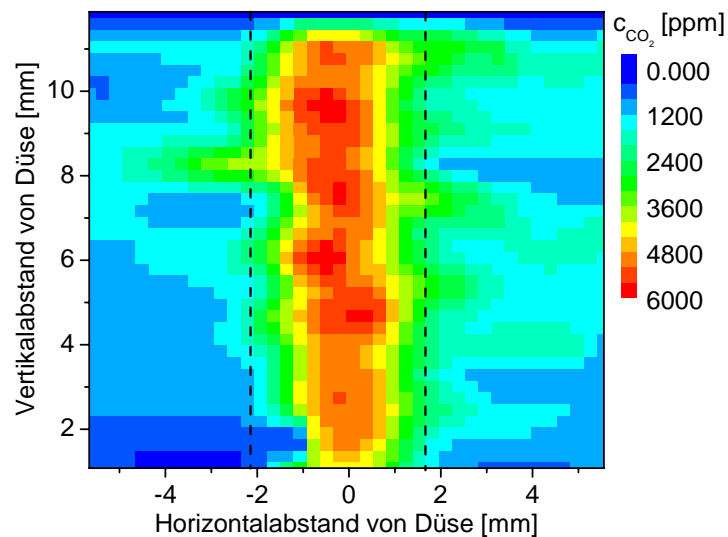


Abbildung 7.24: Sichtlinienintegrierte 2D-Konzentrationsstruktur des vermessenen CO₂-Jets.

7.6. Kombiniertes Setup Windkanal – Optisches Scannersystem

Die vorher erzielten Messergebnisse hinsichtlich der erzielbaren räumlichen und zeitlichen Auflösung erlaubten schließlich die Kombination des Windkanals mit der räumlich scannenden Optik (Abbildung 7.25).

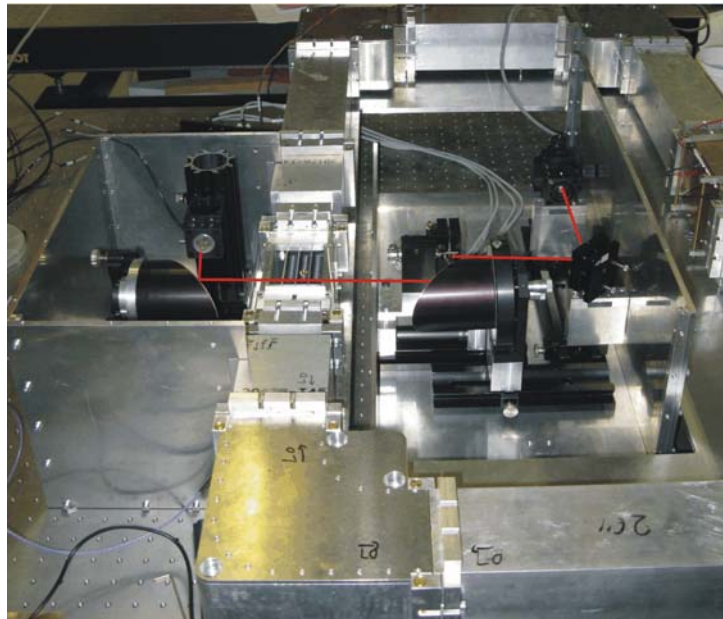


Abbildung 7.25: Gesamtansicht des Setups bestehend aus Strahlführungsoptik und Windkanal mit eingesetztem Messvolumen. Der exemplarische Laserstrahlverlauf ist rot eingezeichnet.

Um Fremdeinflüsse durch atmosphärischen Wasserdampf zu minimieren, wurden im Verlauf der Experimente die optischen Komponenten durch mit trockener Luft ($TP = -70^\circ\text{C}$, $c = 2.6 \text{ ppm}$, $RH = 0.008\%$) gespülten Aluminiumboxen von der umgebenden Atmosphäre abgeschirmt. Die gesamte Absorptionslänge, im Bereich der Strahlformungs- und Positioniereinheit (Abbildung 7.25, rechts), dem Messvolumen (Abbildung 7.25, mitte) und der Detektoreinheit (Abbildung 7.25, links), beträgt 0.704 m , mit einer effektiven Absorptionslänge senkrecht zur Strömungsrichtung innerhalb des Messvolumens von 5.4 cm .

Eine maßstabsgetreue Aufsicht des der gesamten Konstruktion mit optimal angenommenem Laserstrahlverlauf ist in Abbildung 7.26 gezeigt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit ist der Strahlverlauf nur exemplarisch eingezeichnet und dessen räumliche Ausdehnung und Strahlform nicht berücksichtigt.

Wie anhand der Dimensionen und der räumlichen Verteilung der optischen Komponenten erkennbar ist, kann das vorgestellte System nahezu nicht mehr verkleinert werden, ohne auf notwendige Komponenten verzichten zu müssen.

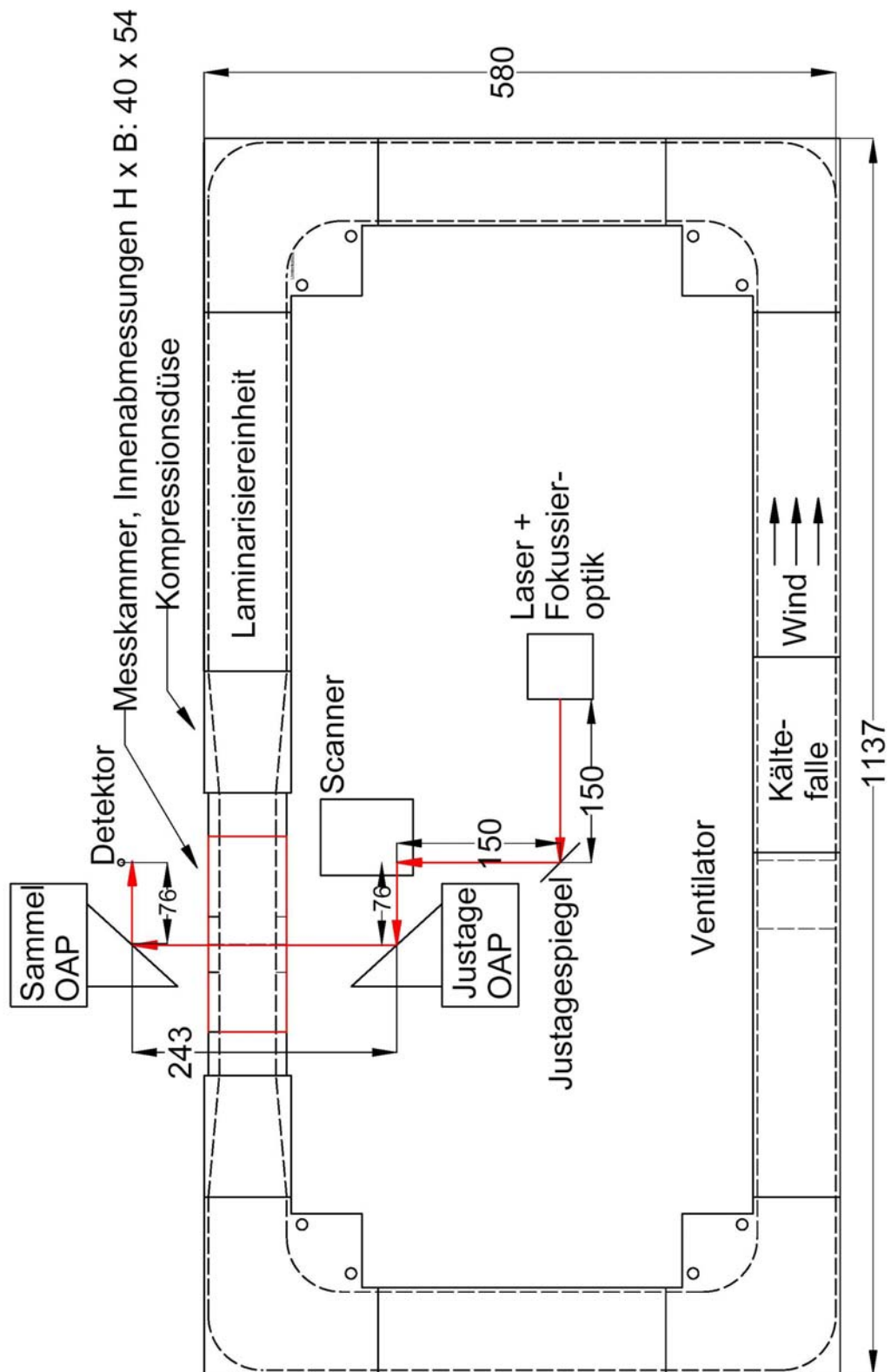


Abbildung 7.26 Maßstabsgetreue Aufsicht des gesamten Windkanalaufbaus, bestehend aus optischen und strömungsführenden Komponenten (Maße in mm). Durchgezogene Linien bezeichnen die Außenabmessungen, innen liegende, strömungsführende Flächen sind gestrichelt dargestellt. Der Laserstrahlverlauf folgt den roten Pfeilen.

7.6.1. Spektrometerstabilität unter homogenen Umgebungsbedingungen

Je nach Einsatzzweck des Spektrometers, muss ein Kompromiss zwischen erzielbarer zeitlicher Auflösung und erreichbarer Konzentrationsauflösung gefunden werden. Aufgrund der hohen zeitlichen Auflösung einer Einzelpunktmessung bei den gewählten Modulationsraten von 500Hz, kann nicht davon ausgegangen werden, dass die bei vergleichsweise niedrigen Modulationsraten von 139.8 Hz ermittelten Nachweisgrenzen des Spektrometers weiterhin aussagekräftig sind.

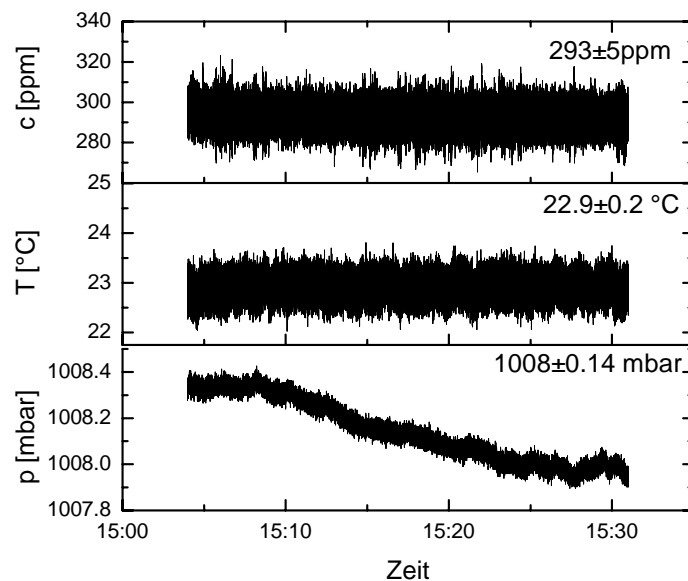


Abbildung 7.27: Rohdatensatz zur Ermittlung der Allanvarianz. Die Daten Wasserkonzentration, Temperatur und Druck wurden über einen Zeitraum von 26 Minuten von bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz aufgenommen.

Zur Bestimmung der Allanvarianz (Kap. 5.2) wurden ungemittelte Absorptionsprofile über einen Zeitraum von 26 Minuten mit einer Modulationsfrequenz von 500Hz aufgenommen. Um Sättigungseffekte auf die Absorptionslinie zu vermeiden und eine konstante H_2O -Hintergrundkonzentration zu gewährleisten, wurde während dieser Messung das aus Windkanal und gekapselter Optik bestehende Gesamtsystem kontinuierlich mit trockener Luft gespült. Temperatur und Druck waren nicht stabilisiert und daher von natürlichen Schwankungen überlagert. Die gemessenen Mittelwerte und Schwankungen lagen bei 22.9 ± 0.2 °C bzw. 1008 ± 0.14 mbar. Innerhalb der Messzeit zeigte sich eine nur sehr geringe Langzeitdrift des H_2O -Signals von -6ppm. Diese Drift kann durch die kontinuierliche Spülung mittels trockener Luft erklärt werden und zeigt, dass sich das optische System nur sehr langsam einer theoretisch erreichbaren H_2O -Hintergrundkonzentration von 2.7 ppm (TP= -70°C) nähert (Abbildung 7.27).

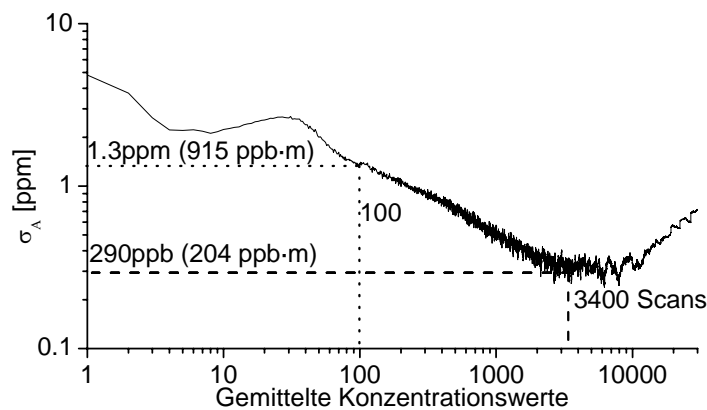


Abbildung 7.28: Die optimalen normierten Nachweisgrenzen des Spektrometers betragen bei einer optimalen Mittelungszahl von 3400 Konzentrationswerten 205 ppb-m. Um eine höheren zeitlichen Auflösung des Spektrometers zu erhalten wird ein Mittelungsintervall von 100 Konzentrationswerten ausgewählt, bei der sich eine normierte Auflösung von 915ppb-m erzielen lässt.

Die durch eine Mittelung ~3400 einzelner Konzentrationsmessungen rechnerisch maximal erreichbare Nachweisgrenze des Spektrometersaufbaus liegt bei 204 ppb-m und ermöglicht dabei eine zeitliche Auflösung von 6.8s (Abbildung 7.28). Mit der mittleren H_2O -Konzentration von 293ppm ergibt sich dadurch ein erreichbares Signal/Rausch-Verhältnis der Langzeitkonzentrationsmessung von 1010. Unter Annahme der bei atmosphärischen Hintergrundkonzentrationen von 10000 ppm erreichbaren identischen Auflösung des Systems, lassen sich mit diesem System Signal/Rausch-Verhältnisse von 34400 erreichen.

Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass für Konzentrationsmessungen am Pflanzenblatt nicht die vollständige Absorptionsstrecke von 0.705m zur Verfügung steht. Die im Aufbau verwendbare Absorptionsstrecke innerhalb des Messvolumens beträgt 0.054m, wodurch sich eine erzielbare untere Nachweisgrenze von 3.8ppm ergibt. Da diese Auflösungsgrenze erst bei einer Mittelungszeit von 6.8s für eine Einzelpunktmessung erreicht werden kann, lassen sich mit diesen Einstellungen nur zeitlich nahezu konstante räumlich aufgelöste Konzentrationsfelder vermessen. Um einen Kompromiss zwischen zeitlicher Auflösung und erzielbarer Konzentrationsauflösung zu erhalten, wurde eine Mittelungszahl von 100 ($\Delta t = 0.2s$) gewählt. Die mit Erhöhung der Zeitauflösung eintretende verschlechterte Nachweisgrenze, verschiebt sich unter diesen Bedingungen zu 17ppm.

7.6.2. Vermessung räumlich homogener H_2O -Konzentrationsfelder

Die ersten Ergebnisse zur räumlichen und zeitlichen Auflösung des Messsystems und der Vermessung heterogener Konzentrationsstrukturen mit starker Konzentrationsvariabilität ($\Delta c \approx 6000ppm$, siehe Kapitel 7.5.2) zeigen die prinzipielle Verwendung des 2D-Konzentrationsfeld auflösenden Systems. Erste Vermessungen vertikaler H_2O -Konzentrationsfelder in Blattnähe ergaben allerdings auf einer vertikalen Skala von 11mm maximale H_2O -Konzentrationsunterschiede von 700ppm mit Konzentrationschwankungen von 35ppm (Kapitel 8.2.3) unter homogenen Konzentrationsfeldern.

Für eine abschließende Charakterisierung des Galvanometerscanner basierten $2.7\mu m$ -TDLAS-Systems müssen derartige homogene Konzentrationsstrukturen reproduzierbar bestimmt werden.

Innerhalb des Windkanals sorgt der Ventilator für eine turbulente Verwirbelung der Luftströmung und damit zunächst für die Zerstörung eines räumlich strukturierten Konzentra-

tionsfeldes. Ohne eine H₂O-emittierende Probe auf der abgeschlossenen Messkammer werden sich dort somit homogene, vertikale Konzentrationsfelder einstellen.

Im Experiment lässt sich durch eine parallele Spülung des Messvolumens und der optischen Aufbauten mit trockener Luft ein homogen durchmisches Volumen in den getrennten Kammern erzeugen. Zur Sicherstellung einer homogenen Konzentrationsverteilung innerhalb der Messkammer wurde die folgende Vermessung bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2m/s durchgeführt. Um die erreichbare Gesamtperformance des Spektrometersetups unter realen Bedingungen zu testen, wurden die Validierungsmessungen bei einer Lasermodulationsfrequenz von 500Hz durchgeführt. Der vertikal abgetastete Bereich hatte bei einer räumlichen Auflösung von 0.11mm eine Ausdehnung von 5.5mm.

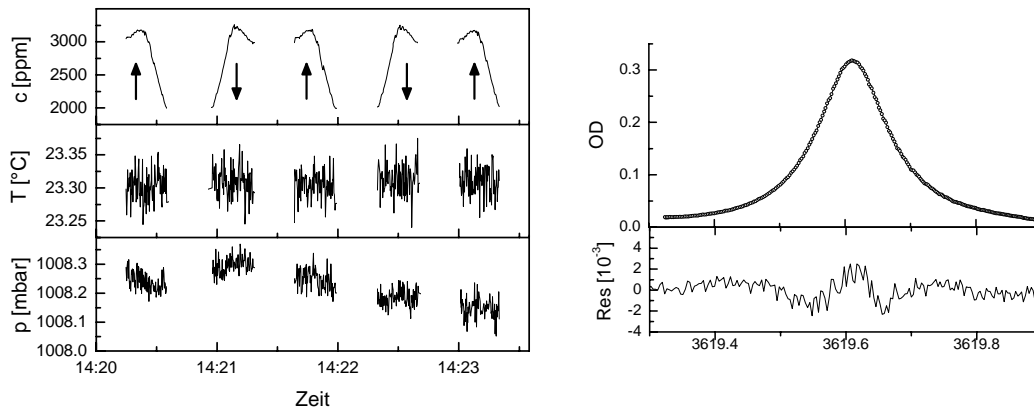


Abbildung 7.29: Vertikale H₂O-Konzentrationsprofile unter homogenen Umgebungsbedingungen bei periodischer vertikaler translation des Laserstrahls (links) und typische Struktur eines gemessenen Absorptionslinienprofils (rechts). Die Pfeile kennzeichnen die Verschieberichtung des Laserstrahls.

Trotz der als homogen angenommenen Bedingungen zeigten die vertikalen Messprofile deutliche Abweichungen (33%) von einem homogenen Konzentrationsverlauf (Abbildung 7.29, links). Da sich im Messzeitraum eines Vertikalprofils (8s) nur relative Temperatur- und Druckschwankungen von 0.02°C bzw. 0.04mbar zeigten können Schwankungen der Umgebungsbedingungen als Ursache ausgeschlossen werden. Zudem deuten die periodischen Konzentrationsschwankungen (Abbildung 7.29, links) auf eine Galvanometerscannerbedingte Konzentrationsabhängigkeit hin. Der Ausbau der Polyethylenfolie brachte keine Verbesserung.

Wie gezeigt (Kapitel 7.6.1) lieferte das System unter statischen und ortsfesten Bedingungen stabile, verlässliche Konzentrationswerte. Da durch eine Parallelverschiebung des Laserstrahls zwischen den OAP-Spiegeln sowohl der Einfallswinkel zwischen Laserstrahl und Detektor als auch die absolute Position des Laserfokus auf der aktiven Detektorfläche variieren, kamen als Erklärung der scheinbaren Konzentrationsschwankungen möglicherweise detektorinterne Effekte in Frage.

7.6.3. Detektoreigenschaften bei variablen Lasereinfallsbedingungen

Neben den erwähnten, möglichen Ursachen der Konzentrationsschwankungen ist ein materialabhängiges Verhalten nicht vollständig auszuschließen. Daher wurden die folgenden Untersuchungen mit unterschiedlichen Detektoren aus InAs, InAs/InAsSbP für den 2.7µm Bereich und InGaAs sowie Ge für den 1.4µm-Wellenlängenbereich untersucht. Die zusätzliche Analyse der 1.4µm-Detektoren erlaubt dabei eine weitestgehend wellenlängenunabhängige Untersuchung der Schwankungen. Im Wellenlängenbereich von 1.4µm wurde ein vollständig charakterisierter und erprobter fasergekoppelter Laser einer Emissionswellenlänge von 1369nm verwendet.

Analyse der Einfallswinkelabhängigkeit

Die Parallelverschiebung des Laserstrahls erzeugt mittels des fokussierenden OAP-Spiegel variable Einfallswinkel auf der aktiven Detektorfläche, die als mögliche Ursache der Konzentrationsschwankungen in Betracht kommen (Abbildung 7.30).

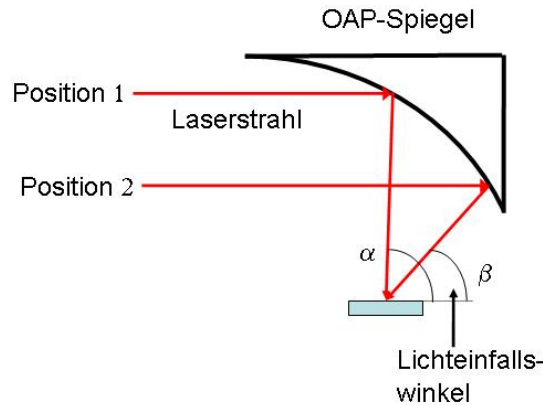


Abbildung 7.30 Schematische Darstellung des positionsabhängigen Lichteinfallswinkel auf den Detektor.

Für die Vermessung der gemessenen Gaskonzentration in Abhängigkeit des Einfallswinkels wurde der Laserstrahl auf einen Fleck eines effektiven Durchmessers von $400\mu\text{m}$ fokussiert, und in einem Abstand von 30cm von der Laserkollimationsoptik positioniert. Somit erhält man für beide Lasertypen ($1.4\mu\text{m} + 2.7\mu\text{m}$) identische Fokusaussdehnungen und Strahlöffnungswinkel. Im Verlauf der Messung wurden für unterschiedliche Einfallswinkel die Detektorposition jeweils auf die maximal erzielbare Intensität neu einjustiert. Dies ergibt eine konstante auf den Detektor treffende Lichtmenge und separiert die Winkelabhängigkeit von möglichen positionsabhängigen Effekten.

Im fertigen verwendeten Setup (Kapitel 7.6) beträgt der volle Fokuswinkel des Laserstrahls 0.76° . Um eine möglichst experimentennahe Charakterisierung des Winkeleinflusses zu ermöglichen, wurden die Untersuchungen des Winkeleinflusses bei identischen Fokuswinkeln durchgeführt. Die Einschränkungen durch die jeweilige Kollimationsoptik erforderten daher jeweils eine Absorptionslänge von 30cm.

Um Konzentrationssättigung des $523 \rightarrow 422 \text{ H}_2\text{O}$ -Übergangs bei derartigen Wegstrecken zu vermeiden, wurde die Abhängigkeit des Einfallswinkels auf die gemessene Konzentration unter Verwendung des CO_2 -Übergangs R12e bei $2.7\mu\text{m}$ untersucht. Die maximal erwartete CO_2 -Laborhintergrundkonzentration von 800ppm erlaubte eine Konzentrationsvermessung ohne sättigungsbedingte Einschränkungen.

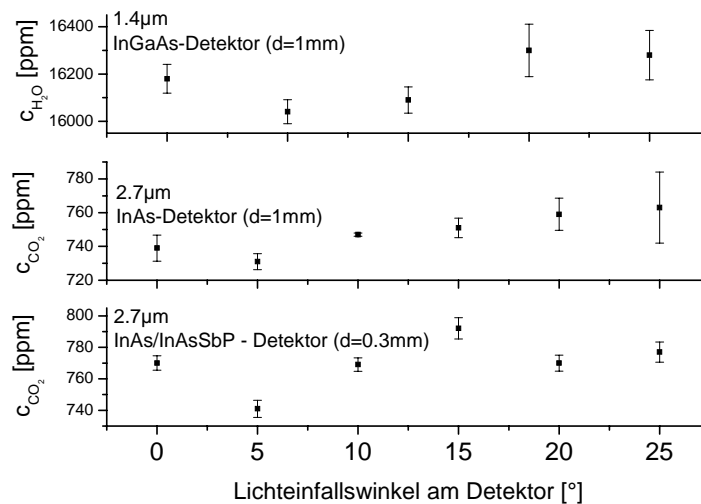


Abbildung 7.31: Scheinbare H_2O – und CO_2 -Hintergrundkonzentration in Abhängigkeit des Lichteinfallswinkels auf den jeweils verwendeten Detektor.

Die ermittelten H_2O - und CO_2 -Konzentrationen (Abbildung 7.31) zeigen über einen Einfallswinkelbereich von 25° keine Winkelabhängigkeit. Die relativen Konzentrationsabweichungen liegen im Bereich von max. 2% und im Schwankungsbereich der Hintergrundkonzentration. Somit können Einfallswinkelabhängige Effekte als Ursache der scheinbaren konzentrationsschwankungen ausgeschlossen werden.

Analyse der Laserfokuspositionsabhängigkeit

Da die Strom-Spannungs-Charakteristika von Halbleiterdetektoren mitunter auch von Kanteneffekten beeinflusst sind [129], lässt sich ein Einfluss der Fokusposition auf der aktiven Detektorfläche auf das Konzentrationssignal nicht ausschließen. In Kantennähe können sich dabei das elektrische Feld und die mittlere Lebenszeit der erzeugten Ladungspaare signifikant von denen in der Zentralregion des Detektors unterscheiden.

Um die Auswirkungen der Fokusposition auf die Konzentrationsergebnisse untersuchen zu können, wurden die untersuchten Detektoren mit einem DC-Motor verschoben. (Abbildung 7.32)

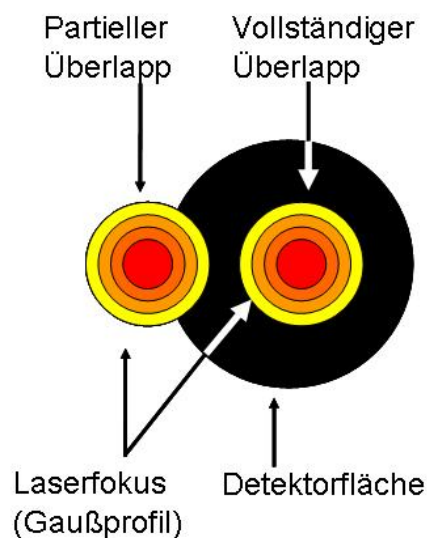


Abbildung 7.32 Schematische Darstellung der unterschiedlichen Überlappungsgrade bei positionsvariabler Laserfokusposition mit Gauß'schem Strahlprofil

So konnten, für fix eingestellte Brennweiten und Fokuspositionen die einzelnen Detektoren durch den Fokus gefahren werden. Dabei wurde der Detektor mit einer Schrittweite von 0.01 mm senkrecht zum auftreffenden Laserstrahl verfahren. Um für alle Detektoren

vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, betrugen die Brennweiten der 1.4µm bzw. 2.7µm Laser 10cm. Die Vermessung wurde in einer Laborumgebung durchgeführt und Temperatur und Druck analog zu dem in Kapitel 5 beschriebenen Aufbau aufgezeichnet. Die Positionsveränderung der Detektoren bewirkt signifikante Konzentrationsvariationen im Randbereich der Detektoren. Die starken Intensitätsgradienten des Laserstrahls erzeugen dabei bei Überlappung des Gaußförmigen Laserprofils mit den Detektorrandbereichen scheinbare Konzentrationsänderungen im Bereich zwischen 5% (InGaAs-Detektor) und 40% (InAs/InAsSbP-Detektor) (Abbildung 7.33). Diese nicht realen auftretenden, fokuspositionsabhängigen Konzentrationsänderungen verbieten eine Konzentrationsbestimmung unter überlappenden Detektor-Laserfokus-Bedingungen.

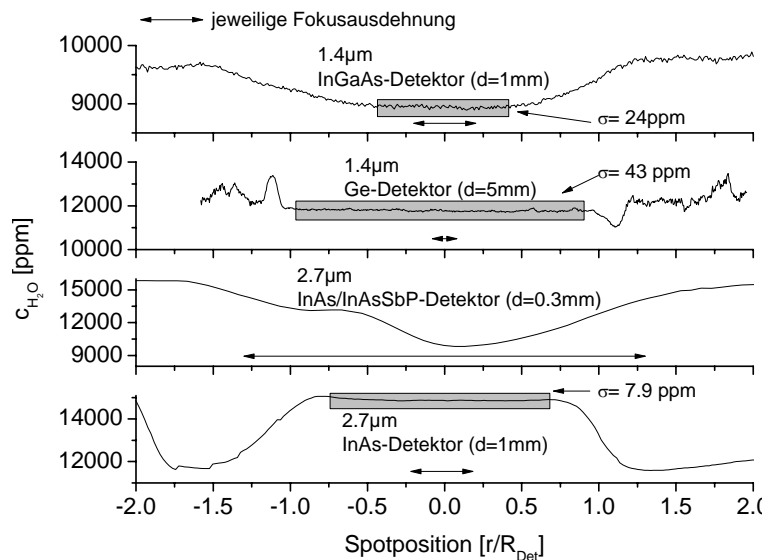


Abbildung 7.33: Scheinbare H_2O -Konzentrationen unter Detektortranslation durch den Laserfokus für Ge, InGaAs, InAs und InAs/InAsSbP Detektoren. Zur besseren Vergleichbarkeit ist die Verschiebung auf den jeweiligen Detektorradius normiert. Der Durchmesser des Fokus (1/e-Breite) lag in allen Messungen bei 400µm (Jeweilige Fokusausschneidung durch Pfeilausschneidung kenntlich gemacht).

Die Analyse der Residuen zeigte über den Modulationsbereich des Lasers keinen Zusammenhang zwischen Detektorposition und Residuumsstruktur. Allerdings zeigen sich Sättigungseffekte in erster Linie in den Außenbereichen einer Absorptionslinie. Da der 2.7µm-Laser nicht über die dafür notwendige Modulationstiefe verfügt, sind für die gewählte Absorptionslinie diese Effekte am Fit nicht erkennbar.

Jedoch zeigt sich, dass die gemessenen Absolutkonzentrationen stark vom Überlappungsgrad des Laserfokus mit der aktiven Detektorfläche abhängig sind. Dies zeigt sich besonders beim Vergleich der Fokusausschneidung und Bereichen mit scheinbaren Konzentrationsänderungen in Abbildung 7.35. Hier ist deutlich erkennbar, dass eine Änderung der sich überlappenden Flächen von Fokus und Detektor im Randbereich mit einer scheinbaren Konzentrationsänderung korreliert ist. Besonders bei Verwendung des InAs/InAsSbP-Detektors mit einem Durchmesser von nur 0.3 mm muss diesem Einfluss verstärkt Rechnung getragen werden da sich die relativen Konzentrationsabweichungen in diesem Fall im Bereich von 41% bewegen.

Fazit

Der InAs-Detektor zeigt bei vollständiger Überlappung zwischen Detektorfläche und Laserfokus (jeweils grauer Bereich in Abbildung 7.33) die beste Konzentrationsstabilität von nur 7.9 ppm (0.5% der absoluten H_2O -Konzentration). Im Gegensatz dazu beträgt die Konzentrationsstabilität des InGaAs-Detektor und des Ge-Detektors nur 24 ppm (2.5%

der absoluten H_2O -Konzentration) bzw. 43 ppm (3.5% der absoluten H_2O -Konzentration). Diese erhöhten Konzentrationsschwankungen sind im Einklang mit dem in Kapitel 5.3, Abbildung 5.7 ermittelten unterschiedlichen Spektrometerrauschen des $1.4\mu\text{m}$ und $2.7\mu\text{m}$ -Systems.

Durch den Einfluss der Fokusposition auf das Spektrometersignal ist daher, selbst für statische TDLAS-Messungen, auf präzise und stabile Detektorjustage zu achten. Besonders bei simultanen, räumlich aufgelösten Multikanalmessungen können bei unterschiedlichen Justagen scheinbare, zeitlich konstante Abweichungen der Absolutkonzentration auftreten.

Da eine derartige Verfälschung bei Überlagerung hoher Laserintensitätsgradienten mit den Randbereichen der aktiven Detektorfläche auftritt, ergeben sich folgende Möglichkeiten zur Reduzierung und Vermeidung dieser Effekte.

- Konzentrisch auf die Detektorfenster aufgesetzte Blenden mit kleinerem Durchmesser als die aktive Detektorfläche, um einen Überlapp zwischen Detektorrand und Laserfokus zu vermeiden
- Adaptiv gesteuerte Zentrierung des Laserfokus auf der Detektorfläche
- Ausleuchtung des Detektors mit einem möglichst homogenen Lichtfeld zur Vermeidung hoher Intensitätsgradienten im Randbereich der Detektoroberfläche

Da eine Vermeidung der beschriebenen Intensitätsschwankungen mit einem sehr hohen experimentellen Justageaufwand verbunden ist und eine Laserstrahlaufweitung aus experimentellen Randbedingungen nicht möglich war, wurde der Lichtstrahl mit einer Intensitätsabschwächenden Folie um den Faktor 80 abgeschwächt. Damit konnte unter Beibehaltung des Gaußförmigen Strahlprofils der Intensitätsgradient reduziert werden.

Als geeigneter Detektor für stabile H_2O -Konzentrationsmessungen stellte sich der InAs-Detektor ($d=1\text{mm}$) der Firma Polytec heraus. Zwar zeigt dieser ein im Vergleich zum TE-gekühlten InAs/InAsSbP-Detektor, verstärktes thermisches Rauschen, ermöglicht aber durch seine größere aktive Fläche, selbst bei leicht wanderndem Laserfokus, eine stabilere Konzentrationsbestimmung als der InAs/InAsSbP-Detektor (Abbildung 7.33).

7.6.4. Stabilitätstest mit optimalem $2.7\mu\text{m}$ -InAs-Detektor

Die vorangegangenen Untersuchungen zur Lasereinstrahlungsabhängigen Konzentrationsschwankungen erforderten den Einbau einer Lichtabschwächenden Folie im Strahlengang. Zudem musste die Position der Detektorfläche exakt auf die Fokusslage des fokussierenden OAP- Spiegels (Abbildung 7.11, OAP 2, bzw. Abbildung 7.26) ausgerichtet werden, um eine ortsfixe Lage des Fokuspunkts auf dem Detektor zu erhalten.

Für die Validierungsmessungen wurden zu Kapitel 7.6.2 analoge Bedingungen verwendet. Das untersuchte Vertikalprofil der Ausdehnung 13mm wurde mit einer räumlichen Auflösung von 0.18mm vermessen. Bei einer Modulationsfrequenz von 500Hz und einer Mittelung von 100 Modulationsperioden konnte für eine Vermessung des gesamten Vertikalprofils eine Zeitauflösung von 16s erreicht werden. Um statistische Effekte strömungsinduzierter Konzentrationsschwankungen zu erfassen, wurde aus vier sequentiell aufgezeichneten Vertikalprofilen das mittlere Profil berechnet. Als Maß für die Konzentrationsschwankung an einer fix gewählten Position dient der Wert der Standardabweichung.

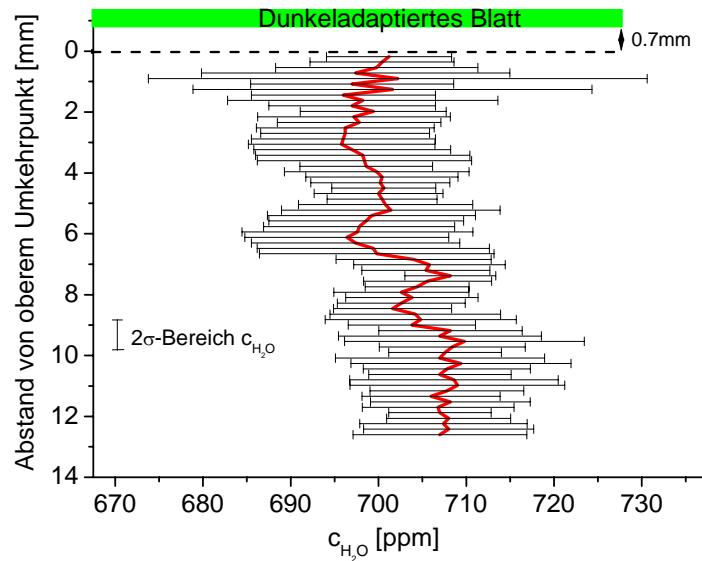


Abbildung 7.34: Aus vier Einzelprofilen lokal je Ortspunkt gemitteltes H_2O - Vertikalprofil des unter vollständiger Dunkelheit betriebenen Systems mit Blatt. Die Abweichung vom erwarteten homogenen Konzentrationsverlauf konnte auf etwa 1% reduziert werden. Die positionsabhängigen Fehlerbalken bezeichnen den 2σ -Bereich.

Um Transpirationseffekte des in die Apparatur eingespannten Blattes zu unterbinden, wurden die Messungen in einer abgedunkelten Laborumgebung mit einem über 3h dunkeladaptierten Blatt durchgeführt.

Den vertikalen Verlauf des so ermittelten Konzentrationsprofils zeigt Abbildung 7.34. Das Vertikalprofil weist bei einer mittleren (bezogen auf eine Absorptionsstrecke von 0.704 m) H_2O -Konzentration von 702 ± 4 ppm (1σ) einen nahezu räumlich konstanten Konzentrationsverlauf auf. Die lokalen Konzentrationsschwankungen liegen bei 15ppm (0.5%), so dass innerhalb der Fehlergrenzen der Profilverlauf homogen ist. Die mittlere Abweichung von der optimalen Homogenität beträgt 1.3 ppm/mm. Zudem können, innerhalb der ermittelten Fehlergrenzen, keine Effekte der verwendeten optischen Zugänge oder der Intensitätsvariationen auf die gemessene Konzentration beobachtet werden. Dies unterstreicht die Qualität des verbesserten Spektrometersetups und ermöglicht dessen Verwendung zur Vermessung der H_2O -Konzentrationsgradienten in direkter Nähe von Pflanzenblättern.

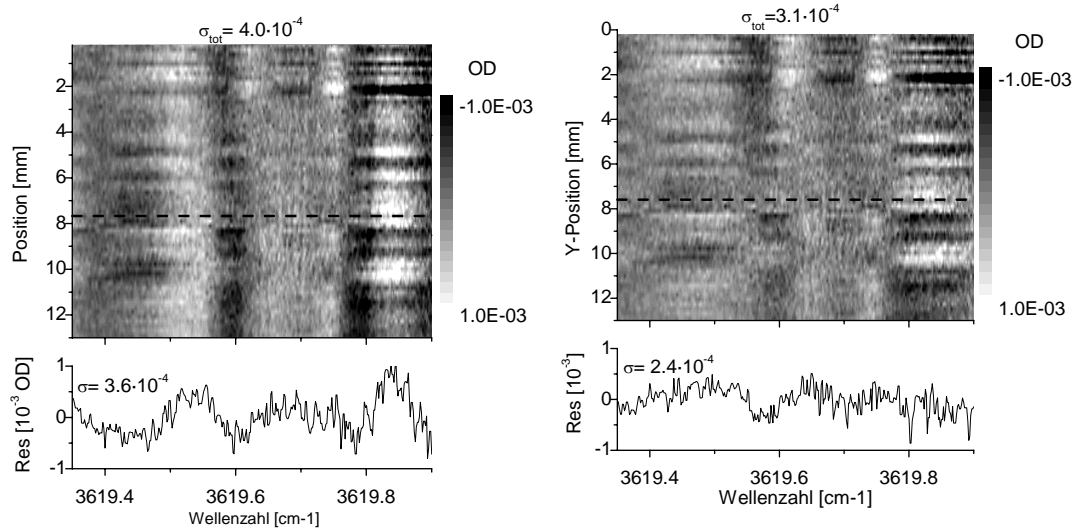


Abbildung 7.35: Räumliche Stabilität der Fit-Residuen des in Abbildung 7.34 gezeigten H₂O-Konzentrationsprofils. Für jede räumliche Position wurde das Residuum als Funktion der Wellenzahl (links) und das korrigierte Residuum (rechts) berechnet. Die gezeigten einzelnen Residuenstrukturen (jeweils gestrichelte Linie in 2D-Grauskalendarstellung) ergeben bei einer H₂O-Hintergrundkonzentration von 705 ppm (OD= 0.49) und S/N=1200 (korrigiert 1630, rechts) eine normierte Auflösungsgrenze von 400ppb·m (korrigiert 315ppb·m, rechts).

Um die Auswirkungen der variablen Laserpositionen auf die Qualität des Residuums zu untersuchen, wurde eine, analog zu Kapitel 6.2 verlaufende Analyse der Positionsstabilität der Residuen durchgeführt. Im Vergleich zum DC-Motorbasierten Setup zeigt sich eine 8-fache Verbesserung des unkorrigierten Einzelresiduumslevels von $\sigma_{\text{mech}} = 3.0 \cdot 10^{-3}$ OD auf $\sigma_{\text{scan}} = 3.6 \cdot 10^{-4}$ OD (Abbildung 7.35). Dies kann in erster Linie auf die Verwendung der asphärischen Fokussieroptik (Kapitel 5.1) zurückgeführt werden. Die erkennbare Sub-Struktur bei einer Wellenzahl von 3619.6 cm^{-1} , deren Einfluss in einzelnen Residuen nur vage zu erkennen ist, tritt in den Grauskalen-Darstellungen der ortsabhängigen Residuen deutlicher zum Vorschein (Abbildung 7.35, links). Dabei handelt es sich um den Einfluss der in Kap. 3.2 erwähnten CO₂-Absorptionslinie R12e.

Durch Subtraktion des mittleren Residuums ergibt sich eine Verbesserung der mittleren Standardabweichung von $4.0 \cdot 10^{-4}$ auf $3.1 \cdot 10^{-4}$ OD. Unter Verwendung der mittleren optischen Dichte von 0.49 ($c = 704 \text{ ppm}$, Abbildung 7.34) ergeben sich somit mittlere normierte Konzentrationsauflösungen von 400ppb·m bzw. korrigiert von 315ppb·m. Im Vergleich zur in Kapitel 6.2 bei räumlich konstanten Residuumsanteil erzielten Verbesserung um das 7-fache, ergibt sich für die hier auftretenden räumlich schwankenden Residuumsstrukturen nur eine marginale Verbesserung um das 1.6-fache. Das Verfahren zeigt in diesem Fall, dass im Rahmen der erzielten Auflösung, kaum positionsstabile Residuumsstrukturen vorhanden sind. In diesem Fall zeigt das in Kapitel keine signifikante Verbesserung der Spektrometersensitivität.

7.6.5. Stabilität eines vertikal scannenden 1.4µm-Systems

Wie in Kapitel 7.6.3 dargestellt, zeigen die ermittelten Konzentrationswerte des 2.7µm-Setups eine starke Fokuspositionsabhängigkeit. Parallel treten Probleme durch zu hohe Lichtleistungsdichten im Bereich des Laserfokus auf.

Bei Verwendung großflächiger, im Wellenlängenbereich von 1.4µm sensitiven Ge-Detektoren ($d=5\text{mm}$) lässt sich die Anforderung an die positionsstabile Fokusjustage deutlich verringern. Daher stellt sich die Frage, ob ein dem 2.7µm-Aufbau äquivalentes System bei Verwendung eines 1.4µm-DFB-Lasers und des Ge-Detektors eine Alternative zur komplexen Justage des 2.7µm-Systems darstellt.

Da TDLAS – Hygrometer im Wellenlängenbereich der $2\nu_1$, $2\nu_3$, $\nu_1+\nu_3$ Banden zwischen 1280nm und 1650nm breite industrielle Anwendungsgebiete im Bereich der H_2O -Detektion erschlossen haben, sind die hierfür erhältlichen optischen Komponenten den nur in geringer Stückzahl gefertigten Detektoren und Linsen im 2.7 μm -Bereich hinsichtlich ihrer Qualität deutlich überlegen. Zudem existieren im Wellenlängenbereich von 1.4 μm Detektoren mit größerer aktiver Fläche bis zu einem Durchmesser von 5 mm. Dadurch ergeben sich deutlich niedrigere Anforderungen an die Stabilität der Fokusposition im Vergleich zum 2.7 μm -System, da im letzteren Wellenlängenbereich nur Detektoren mit einer aktiven Fläche von maximal 2 mm Durchmesser erhältlich sind.

Im Gegenzug führen etwa 20-fach niedrigeren Linienstärken im 1.4 μm -Band zu einem schwächeren Absorptionssignal als im 2.7 μm -Band.

Da die Strahlführungsoptik des räumlich auflösenden Windkanal-Setups ausschließlich auf Au-beschichteten reflektiven Komponenten basiert, lässt sich eine Vergleichsmessung durch einfachen Austausch des Lasers und des Detektors erzielen. Für den Vergleich wurde ein fasergekoppelter DFB-Diodenlaser mit einer Emissionswellenlänge von $\sim 1370\text{nm}$ verwendet. Details der H_2O -Detektion anhand dieser Laser und der dort verwendeten H_2O -Absorptionslinie finden sich in mehreren Arbeiten [^{40,46,47,130}], so dass hier nicht mehr näher darauf eingegangen wird.

Um die Stabilität und Auflösung des 1.4 μm -Setups zu bestimmen, wurde der Laser unter den in Kapitel 7.6.4 analogen Bedingungen (Modulationsfrequenz 500 Hz, Mittelungszahl 100 Modulationsperioden) betrieben. Das gekapselte optische Setup war über mehrere Stunden mit trockener Luft gespült. Die Luft im Inneren des Windkanals war der Umgebungsluft im Labor angepasst und mittels des Ventilators bei einer Windgeschwindigkeit von 0.14m/s homogenisiert. Wie in Abbildung 7.36 ersichtlich ist, betrug das mittlere Residuum $\sigma_{\text{total}} = 7.4 \cdot 10^{-4}$, für ein repräsentativ gewähltes Einzelresiduum sogar nur $6.1 \cdot 10^{-4}$.

Anhand des in Abbildung 7.36 gezeigten, positionsabhängigen Residuumsverlaufs lässt sich keine systematische Residuumsstruktur erkennen. Mit einer mittleren optischen Dichte von $7.2 \cdot 10^{-2}$ und einer daraus resultierenden mittleren H_2O -Konzentration entlang des gesamten optischen Weges (0.704m) von 1000 ppm, erhält man damit eine normierte Konzentrationsauflösung des 1.4 μm -Systems von 7.7 ppm·m. Die gemessene vertikale H_2O -Struktur weist eine mittlere Schwankung von 11 ppm auf. Dies entspricht einer normierten Konzentrationsschwankung von 7.74 ppm·m und ist deckungsgleich mit der residuumsbeschränkten Auflösung.

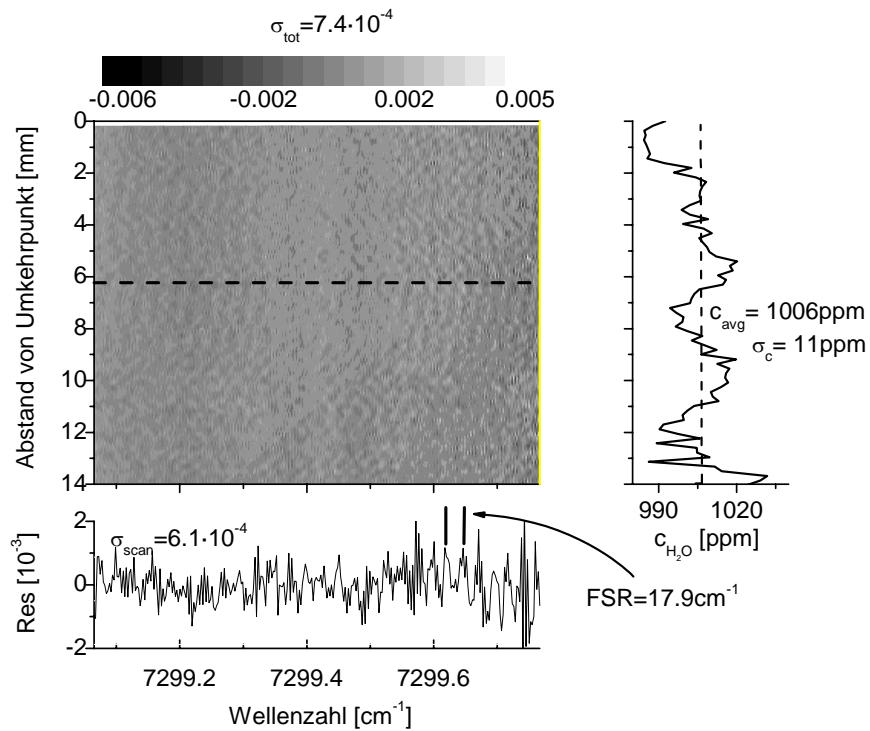


Abbildung 7.36 Positionsabhängiger Residuumsverlauf (links), repräsentatives Einzelresiduum (unten) und vertikaler H₂O-Konzentrationsverlauf (rechts) bei Verwendung des 1.4μm-Lasers und Ge-Detektor im Galvanometerbasierten Laser-Hygrometer.

Vergleicht man die Auflösungsgrenzen des 1.4μm-System mit den in Kapitel 7.6.4 neuartigen 2.7μm-Systems, ergibt sich bei Verwendung des neuen Lasers eine Verbesserung um den Faktor 18.

8. H₂O-Grenzschichtdynamik an Pflanzenblättern

Die in Kapitel 2.1 angesprochenen H₂O-Flüsse in Richtung der freien Atmosphäre werden von vertikalen Grenzschichtstrukturen behindert, die als Widerstand des Gasaustauschs wirken. Durch die Kopplung der verschiedenen Widerstände in diesem System, ergibt sich somit eine Widerstand-Serienschaltung von Stomata- und Grenzschichtstruktur. Da diese Grenzschichten unter natürlichen Bedingungen allgegenwärtig sind und nur in Ihrer räumlichen Ausdehnung und Struktur von den Umgebungsbedingungen abhängig sind, liefert eine Kenntnis der Grenzschichtstrukturen detaillierte Einsichten in die realen H₂O-Austauschprozesse.

Bei der Untersuchung der Grenzschichtbeeinflussten Gaswechselprozesse konnten standardmäßige extraktive Messtechniken bislang nur unzureichend eingesetzt werden. Diese dabei zur Anwendung stehenden, küvettenbasierten Gaswechselsysteme erzeugen in ihrer Messkammer turbulente Verwirbelungen, um die Grenzschichteinflüsse auf den Gasaustausch zu minimieren. Dies erlaubt einen zunächst einen direkten Blick auf die von der Grenzschichtdynamik isolierten physiologischen Blattreaktionen auf Veränderung der Umweltbedingungen. Allerdings sind Gasaustauschprozesse immer mit der vorhandenen Grenzschicht und deren Struktur gekoppelt. Unter realen Bedingungen befinden sich die einzelnen Teile des Gasaustauschsystems des Blattes in ständiger Rückkopplung mit der direkt an der Kontaktfläche Atmosphäre-Blatt vorherrschenden Umgebungsbedingung.

Somit sind küvettenbasierte Messungen nicht direkt auf in der natur ablaufende Prozesse übertragbar. Um präzisere Aussagen über die H₂O-Emission des immer in Kombination auftretenden Gesamtsystems Blatt-Grenzschicht zu treffen, ist daher die Kenntnis der vertikalen Grenzschichtausdehnung essentiell.

Das Fick'sche Gesetz verknüpft für rein diffusiv ablaufende Prozesse die vertikale Konzentrationsstruktur mit den Flüssen entlang dieses Gradienten. Die durch dieses Gesetz bedingte Kopplung zwischen Konzentrationsgradient und Flussrate verknüpft direkt die Struktur der Wasserdampf angereicherten Grenzschicht mit der Gesamtaustauschrate zwischen Einzelblatt und freier Atmosphäre. Diese Grenzschichtstruktur und ihre vertikale Ausdehnung werden dabei in erster Linie durch die Windstärke dominiert. Um diese Einflüsse zu studieren wurden Strukturvermessungen der H₂O-Grenzschicht unter variablen Umgebungsbedingungen durchgeführt.

8.1. Nernst'sche Grenzschichtausdehnung

Da sich Konzentrationen, bei Fehlen von Strömung und in Grenzschichten, diffusiv verteilen, ist eine Definition der exakten Konzentrationsgrenzschichtausdehnung in gasförmigen Medien schwierig. Im Gegensatz zur Definition der Geschwindigkeitsgrenzschicht unterliegt die untersuchte ortsabhängige Kenngröße Konzentration einem diffusiven Stofftransport. Eine mögliche Bestimmung der *effektiven Dicke der diffusiven Grenzschicht* δ_{eff} ist durch die Definition der Nernst'schen Grenzschichtdicke gegeben ^[131]. Die effektive Grenzschichtdicke ergibt sich als Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden vom gemessenen Konzentrationsverlauf bei großen Entfernungen, mit dem in oberflächennahen Bereichen ermittelten Konzentrationsgradienten (Abbildung 8.1).

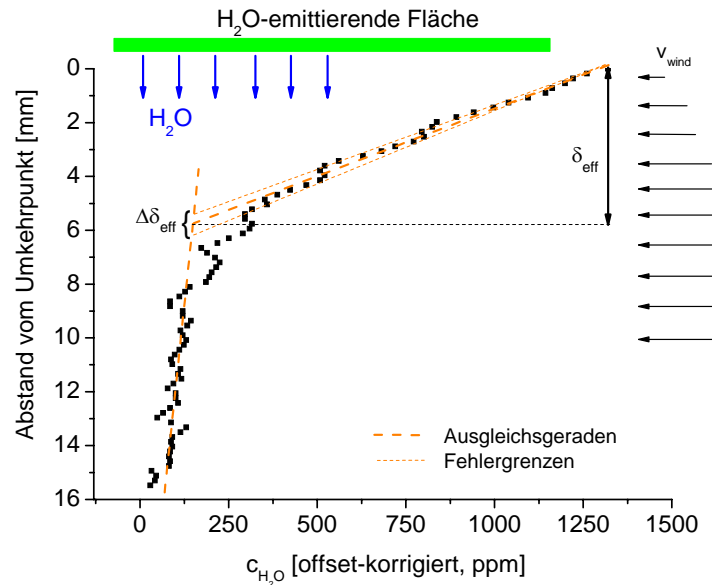


Abbildung 8.1: Erläuterung zur Definition der Nernst'schen effektiven diffusiven Grenzschichtdicke δ_{eff}

Besonders unter statischen Bedingungen oder niedrigen Windgeschwindigkeiten zeigen die diffusiven Konzentrationsprofile nur geringe Abweichungen der mittleren Gradienten in blattnahen und blattfernen Bereichen. Die jeweiligen Ausgleichsgeraden dieser Bereiche schneiden sich aber innerhalb des Konzentrationsverlaufes was auf einen geringen Fehler in der Bestimmung der Grenzschichtdicke schließen lässt. Gerade bei kaum ausgeprägten Übergangsbereichen des Nah- und Fernbereichs schneiden sich diese Ausgleichsgeraden in Punkten innerhalb des Konzentrationsprofils.

Um eine Abschätzung des maximalen Fehlers zu erhalten, wurde das Grenzschichtprofil mit dem markantesten Übergangsbereich zwischen blattnahe und blattferne Bereich gewählt. Da für die Konstruktion der Nernst'schen Grenzschichtdicke die Steigung des Konzentrationsverlauf direkt an der Oberfläche am stärksten gewichtet werden muss ^[131] und die gekrümmten Übergangsbereiche die genaue Trennung der linearen Fitbereiche erschweren, ergibt sich anhand dieser Überlegung der maximale Fehler in der Grenzschichtdickenbestimmung (Abbildung 8.1).

8.2. Vertikale H_2O -Grenzschicht unter statischen Umgebungsbedingungen

Das in Kapitel 6 entwickelte und charakterisierte DC-Motorbasierte, ortsauflösende H_2O -Spektrometer eignet sich für eine Vermessung kleinskaliger H_2O -Konzentrationsfelder. Die erreichbaren normierten Konzentrationsauflösungen bis zu 690ppb-m erlauben auf kurzen Absorptionsstrecken von minimal 3cm eine Konzentrationsauflösung von 23ppm. Bedingt durch die Spektrometerbauart, lassen sich räumliche Konzentrationsmessungen durchführen, deren zeitliches Verhalten sich quasikontinuierlich auf einer Zeitskala im Minutenbereich bewegt. Die im Validierungsaufbau (Kapitel 6.3) erreichten Zeitaufösungen, erlauben eine bei einer Mittelungszahl von 100 Modulationsperioden eine vollständige 1D-Konzentrationsfeldvermessung (10mm) in ca. 9 Minuten. Da sich die Änderungen der Transpirationseigenschaften von Pflanzenblättern der Gattung *Epipremnum Pinnatum* ebenfalls in diesem Bereich abspielen, lässt sich das DC-Motorbasierte ortsauflösende H_2O -Spektrometer für die erstmalige Vermessung vertikaler H_2O -Konzentrationsgradientenstrukturen an einzelnen Pflanzenblätter einsetzen.

8.2.1. Experimenteller Aufbau

In räumlich aufgelösten Transpirationsexperimenten zur Vertikalstrukturuntersuchung ist eine parallele Ausrichtung von Laserstrahl und Blattoberfläche Grundvoraussetzung für verlässlich interpretierbare Konzentrationsdaten. Um eine optimal horizontal ausgerichtete Blattfläche zu erhalten, wurde ein mit der Pflanze in Verbindung stehendes Blatt in einen metallischen Rahmen eingespannt. Dieser sorgt für eine möglichst plane und optimal horizontal ausgerichtete Blattunterseite. Die transpirierende Fläche war durch diesen Rahmen auf 12cm^2 ($4 \times 3 \text{ cm}$, 3cm Absorptionslänge unterhalb Blatt) beschränkt. Um das DC-Motorbasierte Laser-Detektor-System (Kapitel 6) möglichst nahe an die physische Grenzfläche Blatt-Atmosphäre heranfahren zu können, betrug die Materialstärke des Rahmens 0.3 mm .

Aus pflanzenphysiologischen Gründen war die Blattausrichtung so gewählt, dass die Seite der größten Stomatadichte nach unten orientiert war ^[132]. Diese Ausrichtung entspricht auch der natürlich anzutreffenden Ausrichtung.

Im Rahmen der Experimentvorbereitung wurden verschiedene Versuche unternommen, die horizontalen Abmessungen des Blattes künstlich an die Rahmenabmessungen anzupassen, was ausnahmslos zum Absterben der präparierten Blätter führte und dieser Ansatz nicht weiter verfolgt wurde. Um Einflüsse durch Transpirationseffekte der außerhalb des Rahmens liegenden Blattoberfläche zu minimieren, wurden diese Flächen mit wasserfreiem Klarlack versiegelt und über eine Spannkonstruktion aus der Sichtlinie des Laserstrahls gebogen. Diese Maßnahmen gestatteten eine Annäherung des Laser-Setups an die Blattoberfläche bis auf 0.8mm .

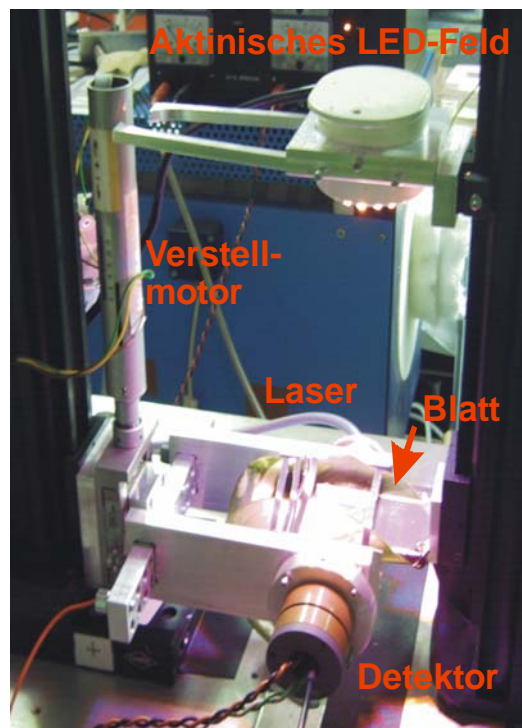


Abbildung 8.2 Experimenteller Aufbau des mittels eines DC-Motors vertikal positionierbaren Spektrometers zur H_2O -Konzentrationsprofilvermessung unter statischen Umgebungsbedingungen

Durch die besonderen Absorptionseigenschaften des Chlorophyll a und Chlorophyll b Komplexes, sowie verschiedener im Photosynthesezyklus aktiver Hilfspigmente (Kapitel 2.1.2), eignet sich eine spezielle spektrale Zusammensetzung der Lichtquelle besonders zur Anregung der Photosynthese. Zur Initialisierung und Aufrechterhaltung der Photosyntheseaktivität wurde das Blatt mit Hilfe eines aktinischen Licht emittierenden LED-Clusters bestrahlt. Dieser kommerziell erhältliche LED-Cluster bestand aus 36 Leuchtdioden unterschiedlicher Emissionswellenlängen ^[54]. Die Überlagerung der Einzelemissi-

onsspektren erzeugt Intensitätsmaxima im photosynthetisch aktiven Wellenlängenbereich von 425 – 500nm sowie 630 – 700 nm.

Im Gegensatz zu herkömmlich, mittels Glühlampe erzeugten Lichts, ist die Wärmeabstrahlung von LED-Lichtquellen minimal, wodurch der Wärmeeintrag durch die Beleuchtungsquelle auf ein Mindestmaß reduziert wird. Die durch den Wärmeeintrag des 12cm entfernten LED-Feldes verursachte Temperaturänderung des Blattes wurde in Vorversuchen zu 1 - 1.8°C bestimmt.

Untersuchungen der vertikalen H₂O-Verteilung mit Hilfe des verschiebbaren Spektrometersetups erfordern eine strikte Trennung des Spektrometers und des Blattes von den umgebenden Laborbedingungen und anderen Blättern der Pflanze. Daher musste für eine möglichst gleichförmige, ungestörte und zeitlich stabile Umgebungsatmosphäre gesorgt werden. Des Weiteren durften Bewegungen der Laborluft keinen Einfluss auf die H₂O-Verteilung in Blattnähe ergeben, oder gar die Grenzschichtstruktur zerstören. Dies wurde durch eine Glasabdeckung eines Gesamtvolumens von 80 dm³ gewährleistet, in der sich der Gesamtaufbau des Spektrometers befanden (Abbildung 8.2).

Die zur Spektrometersteuerung und Datenaufnahme notwendigen Elektronikverbindungen waren durch abgedichtete Durchführungen aus der Messkammer gelegt. Die Temperaturmessung wurde mit dem bereits beschriebenen Typ-E Thermoelement durchgeführt. Zur Berücksichtigung vertikaler Temperaturverteilungen in Blattnähe, war das Thermoelement direkt mit dem verfahrbaren Laser-Detektor-Setup gekoppelt. Der horizontale Abstand zwischen Laserstrahl und der Thermoelementspitze betrug dabei 5 mm, wobei die Spitze des Thermoelements auf Höhe des Laserstrahls angebracht war.

Die vertikale Positionierung des Spektrometers mit einer Schrittweite von 200µm gewährleistete ein DC-Verschiebemotor, der direkt mit der Spektrometerkonstruktion verbunden war (Abbildung 8.2).

8.2.2. Experimenteller Ablauf

Pflanzenpräparation

Für die in den Experimenten verwendeten Pflanzen, wurde ein unter kontrollierten Gewächshausbedingungen im Botanischen Institut der Universität Heidelberg aufgezogenes Exemplar der Art *Epipremnum pinnatum* verwendet. Während des Aufzuchtprozesses herrschten über mehrere Wochen konstante Temperatur von 24°C und konstante relative Feuchten von 65%. Die Tageslichtwechsel fanden in einem 12h-Rhythmus statt, wobei unter Tageslichtbedingungen eine photosynthetisch aktive Lichtleistung von 300µmol·m⁻²·s⁻¹ zur Verfügung stand. Unter diesen Bedingungen neigen Pflanzen der untersuchten Gattung zu Bildung großer Einzelblätter.

Für die Untersuchungen wurden vollständig ausgewachsene Blätter mit Hauptachsenausdehnungen von mindestens 6 cm senkrecht und 10 cm parallel zur Mittelrippe gewählt. Zusätzlich wurde auf einheitliche Färbung der Blattoberfläche geachtet, um Auswirkungen heterogener Chlorophyllverteilung und damit verbundener heterogener Photosynthesetätigkeit zu minimieren. Im Vorfeld der Messung wurde die Pflanze in einer abgedunkelten Laborumgebung platziert, ein einzelnes Blatt in das Messvolumen eingebracht und in den Blattaufnahmerahmen gespannt. Die über das Setup gestülpte Glashaube wurde vor Beginn des Experiments mittels einer Dichtmasse gegenüber der Laborluft abgedichtet.

Zur Reduzierung der atmosphärischen H₂O-Hintergrundkonzentration auf etwa 9.000 ppm (relative Feuchte = 32%) wurde das Messvolumen anschließend mit künstlich getrockneter Luft über einen Zeitraum von 10 Minuten gespült und das Volumen anschließend vollständig versiegelt. Eine derart niedrige relative Feuchte gewährleistet dabei eine ausreichend hohe Transpirationsfähigkeit, ohne die Pflanze maßgeblich unter Trockenstressbedingungen zu setzen. Da sämtliche Vorbereitungen unter abgedunkelten Laborbedingungen stattfanden, wurde, um ein vollständiges Abklingen eventueller Restphotosynthesetätigkeit zu erreichen, vor Messbeginn das Labor eine weitere Stunde unter absoluter Dunkelheit gehalten.

Um H_2O -Konzentrationsprofile und H_2O -Hintergrundkonzentrationen unter Dunkelbedingungen analysieren zu können, begannen die Vermessungen der H_2O -Vertikalprofile bereits in der Dunkelphase. Nach Ablauf der Stunde wurde die LED-Beleuchtung für etwa 150 Minuten eingeschaltet. Der Abstand des LED-Clusters von der Blattoberfläche betrug dabei 12cm.

Aus theoretisch basierten Ansätzen zur Grenzschichtausdehnung wurde ein mechanischer Verfahrensweg von 11mm, bei einer Schrittweite von $200\mu\text{m}$ gewählt. Um eine hohe zeitliche Einzelpunktauflösung zu erzielen, wurde eine Mittelungszahl von 100 individuell getriggerten Modulationsperioden gewählt. Diese Kombination ergab eine zeitliche Auflösung eines kompletten Profils von 6 Minuten, was einer Einzelpunktmesszeit von 6s entspricht. Diese Einstellung stellt dabei einen Kompromiss zwischen räumlichem Untersuchungsbereich, vertikaler Messpunktdichte und zeitlicher Auflösung zur Vermessung eines kompletten Vertikalprofils dar.

Um neben der räumlichen Konzentrationsstruktur erste Information über das zeitliche Verhalten der sich entwickelnden H_2O -Grenzschicht zu erhalten, wurde der Messbereich durch vertikale Spektrometerscans periodisch über den gesamten Messzeitraum hinweg abgetastet.

8.2.3. Analyse der zeitlich veränderlichen H_2O -Vertikalprofile

Die sich durch periodische Spektrometerpositionierung ergebenden zeitlichen H_2O -Konzentrationsdaten im vermessenen Bereich sind in Abbildung 8.3 gezeigt. Auf Basis dieser Messdaten lassen sich Informationen über das räumliche und dynamische Entwicklungsverhalten der vertikalen H_2O -Konzentrationsstruktur extrahieren.

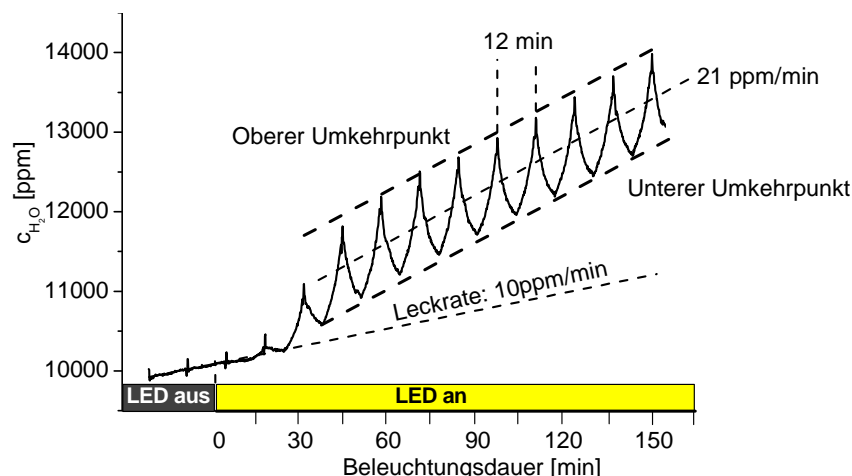


Abbildung 8.3: Zeitlicher Verlauf der H_2O -Vertikalkonzentration bei periodischer Vertikalbewegung des Spektrometers. Die Konzentrationsmaxima bzw. Minima entsprechen der Spektrometerposition am oberen bzw. unteren Umkehrpunkt der Spektrometerbewegung.

Unter Dunkelheit zeigt die zeitliche Entwicklung, trotz periodischer Ortsvariabilität, eine konstant ansteigende H_2O -Konzentration. Damit verbunden ist eine homogenisierte Atmosphäre unterhalb des Blattes, was auf ruhende Photosynthesetätigkeit hindeutet und sich keine H_2O -Grenzschicht ausgebildet hat. Über den stetigen Konzentrationsanstieg während der Dunkelphase lässt sich die konstante Leckrate des Systems zu 10ppm/min errechnen.

Der zum Zeitpunkt 0 durch das LED-Feld aktivierte Photosyntheseapparat fixiert das in den durch die Stomata verschlossenen Interzellularräumen befindliche CO_2 und bewirkt eine Abnahme der internen CO_2 Konzentration. Der externe Lichteinfluss und intern reduzierte CO_2 -Level führen zu einer langsamen Öffnung der Stomata und erlaubt somit die Diffusion des in den Interzellularräumen befindlichen Wasserdampfes in den Blattaußenraum. Die unter Lichteinfluss ablaufenden chemischen Prozesse und die damit verbundenen Regelungen der stomatären Öffnungsweite werden nun durch komplexe Regelungs-

mechanismen gesteuert und halten die Photosynthese und damit die Wasserdampfabgabe aufrecht [62,133].

Nach Initiierung der Photosynthese zeigt sich eine signifikante Änderung des mittleren H_2O -Konzentrationsanstiegs von 10 ppm/min auf 21 ppm/m. Dieser Anstieg entspricht einer H_2O -Transpirationsrate $J_{\text{H}_2\text{O}} = 0.55 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ was sich mit den Transpirationsratenmessungen eines differenziell messenden $1.4 \mu\text{m}$ -TDLAS-Systems [54] deckt. Zudem sind zwischen den oberen und unteren Umkehrpunkten des Spektrometers deutliche Konzentrationsunterschiede erkennbar (Abbildung 8.3). Diese Messdaten deuten auf eine sich entwickelnde H_2O -Grenzschicht hin

Um ein besseres quantitatives Verständnis der sich ausbildenden Grenzschicht und deren zeitlicher Dynamik zu erlangen, müssen räumliche und zeitliche H_2O -Konzentrationsstrukturen separiert werden. Zunächst wurden die gemessenen Konzentrationen um die mittlere Leckrate von 10 ppm/min korrigiert. Anschließend wurde die am jeweiligen unteren Umkehrpunkt herrschende H_2O -Konzentration von diesem Vertikalprofil subtrahiert. Mit diesem Verfahren konnten die durch Leckrate und Blatttranspiration verursachten, kontinuierlich ansteigenden H_2O -Konzentrationen von den einzelnen Vertikalprofilen isoliert werden.

Anschließend wurden die so prozessierten, zeitlich separierten räumlichen H_2O -Profile als Funktion des Blattabstandes dargestellt (Abbildung 8.4). Die einzelnen Vertikalprofile sind dabei den Zeiten bei Erreichen des unteren Umkehrpunktes nach Beginn des Lichtstimulus zugeordnet. Diese Zuordnung erlaubt neben der räumlichen Strukturanalyse, erste Grenzschichtdynamikanalysen.

Direkt zu Beginn der Beleuchtung (Zeitpunkt 0) ist, wie schon in Abbildung 8.3 ersichtlich, nur ein extrem schwacher H_2O -Konzentrationsgradient erkennbar, der im Bereich des mittleren Konzentrationsrauschen $\Delta c_{\text{vert}} = 35 \text{ ppm}$ liegt. Somit herrscht bei dunkeladaptierten Pflanzenblättern eine homogene Atmosphäre in Blattnähe vor. Das Konzentrationsfeld ist also noch nicht durch Transpiration beeinflusst. Diese Beobachtungen decken sich mit der Untersuchung des H_2O -Haushaltes von Hunsmann et al. [54], in dessen Arbeit gezeigt wurde, dass dunkeladaptierte *Epipremnum Pinnatum* Blätter eine Transpirationsrate unterhalb $5 \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ aufweisen.

Nach Beleuchtungsbeginn tritt eine, vom Hintergrundsignal separierbare Änderung der H_2O -Konzentration erst mit einem Zeitversatz von etwa 10-15 Minuten auf. Diese Beobachtung deckt sich ebenfalls mit den Untersuchungen in [54] und wird durch den beginnenden Metabolismus und CO_2 -Fixierung im Photosyntheseapparat verursacht. Die Ansteigende Photosyntheseaktivität äußert sich im weiteren Verlauf durch einen weiteren Anstieg des H_2O -Gradienten bis über einen Zeitpunkt von etwa 30 Minuten nach Beleuchtungsbeginn. Eine zeitlich konstante H_2O -Schichtung wird nach etwa 30 Minuten erreicht, wonach sich eine räumliche stabile und zeitlich stationäre Struktur des H_2O -Profils herausbildet (Abbildung 8.4).

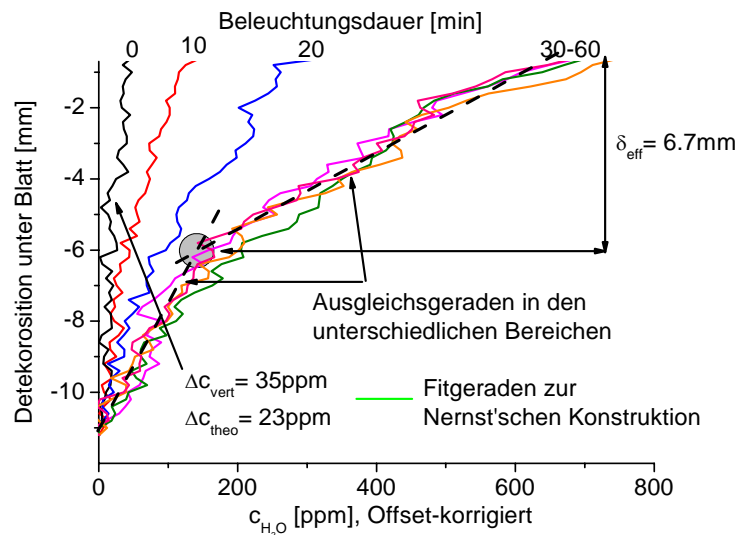


Abbildung 8.4: Zeitliche Entwicklung der H_2O -Konzentrationsfeldes im Abstandsbereich 0.7 – 11mm.

Die zeitlich stabilen Konzentrationsstrukturen ab einem Zeitpunkt von 30 Minuten mit ihren mittleren Gradienten von bis zu 66ppm/mm (730ppm auf Gesamtbereich) treten dabei deutlich aus dem Konzentrationsrauschen ($\Delta c_{\text{vert}}=35\text{ppm}$) hervor. Da das System eine Konzentrationsauflösung von $\Delta c_{\text{theo}}=23\text{ppm}$ aufweist, liegen selbst schnell entstehende Konzentrationsgradienten (10 Minuten nach Lichtstimulus) im Auflösungsbereich und zeigen die hohe Güte des Spektrometersystems.

Grenzschichtausdehnung unter statischen Bedingungen

Da innerhalb des Messvolumens die Luftströmung minimal ist und sich das System im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung befindet, sind turbulente Transportprozesse stark unterdrückt und lassen sich diffusiv beschreiben. Dies macht sich im linearen Verhalten der H_2O -Konzentration im blattnahen Bereich bis zu einer maximalen Entfernung von 6.5mm bemerkbar.

Die vertikalen H_2O -Verteilungen im Zeitraum bis 20 Minuten nach Beleuchtungsbeginn zeigen über den gesamten Messbereich lineares Verhalten. Erst für zeitlich folgende Profile zwischen 30 und 60 Minuten Beleuchtungsdauer lassen sich zwei Bereiche mit unterschiedlichen mittleren Steigungen identifizieren. Innerhalb dieses Zeitraumes lässt sich mit Hilfe der Nernst'schen Konstruktion die Grenzschichtdicke zu $6.5 \pm 0.6\text{mm}$ bestimmen.

Zeitliche Transpirationsmessung direkt an der Blattoberfläche

Betrachtet man die offset-korrigierten H_2O -Konzentrationen in direkter Blattnähe, d.h. an den oberen Umkehrpunkten der Spektrometerbewegung (Abbildung 8.3), lassen sich mit Hilfe des räumlich auflösenden Systems, über die Struktur der H_2O -Konzentrationsgradienten hinaus, zusätzlich Informationen über die Dynamik der H_2O -Transpiration gewinnen.

Da sich dieser Bereich in direkter Nachbarschaft zur Blattoberfläche befindet, spielen die dort vorherrschenden H_2O -Konzentrationen eine wichtige Rolle auf das Öffnungs- und Schließverhalten der Stomata. Bei der Verwendung extraktiver Messmethoden, wie sie bis heute zum Standardmessverfahren in der Biologie zur Untersuchung der Transpirationseigenschaften gehören, werden allerdings gerade diese Grenzschichten entfernt. Da dies den bestimmenden Bereich für die Auswirkung auf physiologische Reaktionen darstellt, müssen für verbesserte Transpirationsmodelle diese blattnahen Bereiche genauer analysiert und wenn möglich erhalten werden.

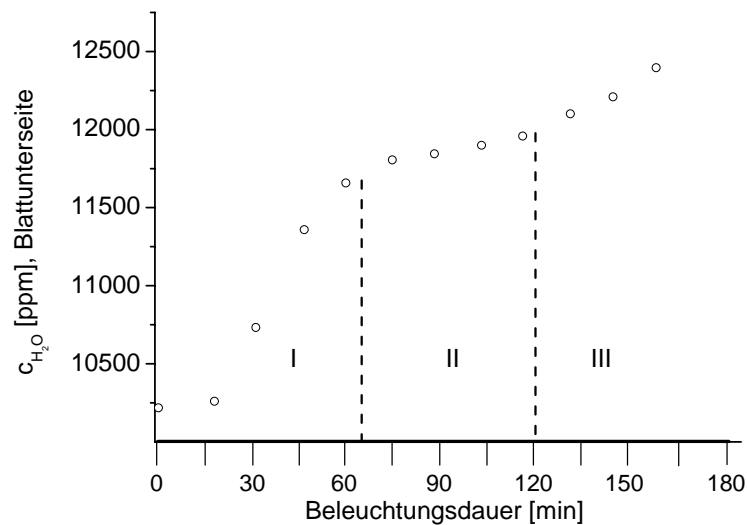


Abbildung 8.5 Zeitlicher Verlauf der offsetkorrigierten H_2O Konzentration an den oberen Umkehrpunkten bei einem Oberflächenabstand von 0.7mm.

Der starke Anstieg der H_2O -Konzentration nach der Initialisierungsphase der Photosynthese- und Transpirationsaktivität in den ersten 45 Minuten nach Beleuchtungsbeginn (Abbildung 8.5, Bereich I), mündet zunächst in ein Plateau der H_2O -Konzentration und damit einer nahezu konstanten H_2O -Emissionsrate. Diese Reduktion der Transpirationsrate konnte bereits in nicht-räumlich aufgelösten Transpirationsuntersuchungen außerhalb der Grenzschicht nachgewiesen werden ^[40], wobei diese Messungen auf der Zerstörung der Grenzschichtstruktur basierten. Dieses Plateau im Zeitraum 70 – 120 Minuten nach Beleuchtungsbeginn (Abbildung 8.5, Bereich II), äußert sich in den zeitlich stabilen Grenzschichtstrukturen.

Die ähnlich verlaufenden zeitlichen Konzentrationswerte in grenzschichtzerstörenden ^[40] und den hier gezeigten, grenzschichterhaltenden Messungen weisen auf eine grenzschichtunabhängige physiologische Initialisierung der Photosynthese als Reaktion auf Lichtstimulus hin.

Die gezeigten H_2O -Vertikalprofile und deren zeitliches Verhalten als Reaktion auf veränderte Lichtbedingungen sind die ersten räumlich aufgelösten Vermessungen der räumlichen Grenzschichtstruktur von Einzelblättern mit einer räumlichen Auflösung von 200µm-Bereich. Durch Kombination des bestehenden differentiell arbeitenden 1.4µm- H_2O -TDLAS-Hygrometers von Hunsman ^[40] mit den räumlichen Vermessungen der Grenzschichtstruktur, wird sich in zukünftigen Arbeiten eine Korrelation der Grenzschichtstruktur mit der H_2O -Emission des Einzelblattes realisieren und damit der H_2O -Grenzschichtwiderstand unter statischen Bedingungen vermessen lassen.

Für die Vermessung dynamischer Grenzschichtprozesse auf einer Zeitskala von wenigen Sekunden lässt sich das DC-motorbasierte, positionierbare System allerdings nicht ver-

wenden. Gerade dynamische, durch Wind induzierte Änderungen der Grenzschichtstruktur und die dadurch hervorgerufenen Austauschprozesse erfordern die Verwendung des in Kapitel 7 beschriebenen Aufbaus.

8.3. Windgeschwindigkeitsabhängige vertikale H_2O -Konzentrationen

Die erste Vermessung der H_2O -Grenzschichtstruktur unter statischen experimentellen Bedingungen mittels des räumlich DC-Motorbasierten Spektrometersetups zeigt bereits die Fähigkeit des neuartigen $2.7\mu\text{m}$ -TDLAS-Spektrometers zur Auflösung niedriger Konzentrationsgradienten auf kleinen räumlichen Skalen. Ein Problem dieses Aufbaus ist die begrenzte zeitliche Auflösung einer kompletten Vertikalprofilmessung von 6 Minuten. Zudem kann der durch das Blatt freigesetzte Wasserdampf nur diffusiv in die umgebende Atmosphäre abtransportiert werden. Dadurch erhöht sich im Verlauf der Messung die H_2O -Konzentration in Blattnähe und führt durch sich verändernde Umgebungsfeuchte zu einer Beeinflussung der Physiologie und damit auch der Blatttranspiration. Da der kontinuierlich in die Grenzschicht eingebrachte Wasserdampf nicht abtransportiert werden kann, führen solche Experimente im Langzeitverlauf zu einer H_2O -Sättigung der Umgebungsluft und damit zu homogenen H_2O -Konzentrationsprofilen.

Die Grenzschicht ist die Kontaktregion des Blattes und des strömenden Gases in der die Scherkräfte an der Blattoberfläche entstehen. Direkt an diese Schicht schließt sich die laminare Grenzschicht an, in der sich die Blatt umströmenden Gase hauptsächlich parallel zur Oberfläche bewegen. Dabei wächst die Windgeschwindigkeit mit steigendem Abstand zur Oberfläche an. In dieser laminaren Grenzschicht findet der Gastransport der emittierten H_2O -Moleküle senkrecht zur Oberfläche rein diffusiv statt, der horizontale Abtransport des emittierten Wasserdampfes erfolgt durch das laminar überströmende Gas [¹³⁴].

Da eine anwachsende Windgeschwindigkeit ein Anwachsen der auf die Gassäule wirkenden Scherkräfte bewirkt, beeinflusst die Windgeschwindigkeit die Dicke der laminaren Grenzschicht in direkter Nachbarschaft eines Blattes. Dies sollte sich auf die Vertikalstruktur der Wasserkonzentration und damit auf die Transpirationsrate auswirken. Mit dieser räumlichen Strukturänderung der Konzentrationsgradienten und Grenzschichtausdehnungen, speziell über eine mögliche Änderung des blattnahen H_2O -Konzentrationsgradienten, ist über das erste Fick'sche Gesetz eine Änderung der Gasflussrate durch die Grenzschicht verknüpft. Dies führt zu windgeschwindigkeitsabhängigen Gasaustauschraten zwischen Phytosphäre und Atmosphäre [¹³⁵]. Die H_2O -Grenzschichtstruktur bei aktivierter Photosynthesetätigkeit und die daraus resultierende H_2O -Transpiration wird, wenn man die gängigen theoretischen Grenzschichttheorien betrachtet, eine starke Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit aufweisen [²²].

Die Vermessungen der windgeschwindigkeitsabhängigen Vertikalstruktur des Wasserdampfes wurden in dem in Kapitel 7 konstruierten und charakterisierten Windkanal durchgeführt.

8.3.1. Experimenteller Ablauf

Aufgrund ihrer Robustheit und einfachen Handhabbarkeit eignet sich die Pflanze der Gattung *Epipremnum Pinnatum* besonders für die angesprochenen Grenzschichtuntersuchungen. Besonders die Verbindung der einzelnen Blätter mit dem Hauptstrang, der Ranke, erlaubt eine für die Vermessung im Windkanal notwendige leichte Positionierung des Blattes (Abbildung 8.6).



Abbildung 8.6: Typisches Blatt von *Epipremnum Pinnatum* mit deutlich erkennbarer Verbindung zur Ranke (links). Diese Verbindung erlaubt eine vereinfachte Positionierung an der Messkammer des Windkanals (rechts).

Im Vorfeld der Experimente wurde die Pflanze in einer Klimakammer des Botanischen Instituts der Universität Heidelberg unter den analog der in Kapitel 8.2.2 beschriebenen Bedingungen aufgezogen und präpariert.

Die Unterseite des jeweils untersuchten Blattes wurde auf einen Metallrahmen mit einer Dicke von 0.3mm aufgelegt. Diese Rahmenstärke und die mittlere Dicke der Mittelrippe von 0.5–1 mm erlauben im Spreiten-Apex des Blattes eine maximale Laserstrahlannäherung an die Blattunterseite von 1mm. Der standardmäßig verwendete Metallrahmen beschränkt dabei Transpiration auf eine Fläche von 54 x 72 mm (parallel zu Laserstrahl x senkrecht zu Laserstrahl). Das Blatt wurde dabei mit der Unterseite auf der Messkammer fixiert (Abbildung 7.1). Ober und Unterseite des Blattes wurden mit den mechanischen Rahmenkonstruktionen auf beiden Seiten über einen dünnen Strang Dichtmasse gegen Außenlufteinfluss abgedichtet. Da kleine Anteile des Pflanzenblattes seitlich über die Rahmenkonstruktion herausragten, wurden, um eine Beeinflussung des Absorptionssignals zu vermeiden, diese Blattanteile mit wasserfreiem Lack abgedichtet und nach oben gebogen. Durch eine im Vorfeld durchgeführte Vermessung konnte eine Leckrate in den Windkanal von 26ppm/min bestimmt werden. Somit müssen für einen direkten Vergleich, wie im vorangegangenen Kapitel, die gemessenen Vertikalprofile einer Driftkorrektur unterzogen werden.

Vor Beginn der Messungen fand eine Dunkeladaption des bereits in die Messapparatur eingespannten Blattes über 3h statt. Die Beleuchtung wurde über das bereits in Kapitel 8.2, Abbildung 8.2 beschriebene LED-Cluster bei einer Lichtstärke von $300 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ gewährleistet. Diese Lichtquelle war auch in diesem Setup bei einem Oberflächenabstand von 12 cm montiert und beleuchtete das Blatt senkrecht zu seiner Oberfläche. Die Außenfeuchte der Blattoberseite wurde durch die klimatischen Bedingungen im Labor definiert. Um eine Anpassung der Blatttranspiration an die herrschenden Umgebungs- und Strömungsbedingungen zu erzielen, wurde eine halbe Stunde vor Beginn des Lichtstimulus über einen Zeitraum von insgesamt 2h eine Windgeschwindigkeit von $\sim 0.1\text{m/s}$ erzeugt. Nach jedem Geschwindigkeitswechsel wurde eine Adaptionzeit von 10 Minuten für die Vermessung des nächsten Vertikalprofils angesetzt. Um dabei statistisch aussagekräftige

Konzentrationsprofile zu erhalten, wurden bei jeder Windgeschwindigkeit vier in schneller Reihenfolge aufeinander folgende Vertikalprofile gemittelt.

Bei einer Lasermodulationsfrequenz von 500Hz, einer Mittelung von 100 Modulationsperioden, einer räumlichen Auflösung von 0.18 mm und einem Scanbereich von 16mm konnte eine zeitliche Auflösung von 18 Sekunden für einen vollständigen Vertikalscan erreicht werden. Um maximal mögliche zeitliche Auflösung von 0.2s pro räumlichen Messpunkt zu erhalten, mussten Aufteilung und Mittelung der Lasermodulationssignale, im post-processing durchgeführt werden. Der erreichte Zeitgewinn für ein einzelnes Vertikalprofil (18s) entspricht im Vergleich zum DC-Motorbasierten Setup (Kapitel 6) einer Verbesserung um den Faktor 20. Durch die notwendige Mittelungsprozedur 4 sequentiell aufgenommener Vertikalprofile ergibt sich somit eine zeitliche Auflösung von ~60 Sekunden und damit immer noch ein 6-facher Zeitgewinn im Vergleich zum DC-Motorbasierten Setup.

Die größte Annäherung des Laserstrahls an das Blatt kann über den Einbruch des Transmissionssignals bestimmt werden. In diesem Fall werden Lasermodulationen, deren Maximalsignal auf 10% des ursprünglich erreichten Maximalsignals gefallen ist, als oberer Umkehrpunkt gesetzt. Da der 1/e-Strahldurchmesser 1.1mm beträgt, kann somit der Punkt der stärksten Annäherung, begrenzt durch Rahmendicke und Mittelrippe des Blattes, auf 1 mm abgeschätzt werden.

8.3.2. Windgeschwindigkeitsabhängige H₂O-Profile mit 1.4µm Spektrometer

Nach einer Charakterisierung des Windkanalsystems mit Hilfe des großflächigen Ge-Detektors (d= 5mm) und des 1370nm Lasers, stellt sich die Frage, ob die Verwendung des deutlich komplexeren und optisch aufwendigeren 2.7µm-Systems zur räumlich aufgelösten Konzentrationsbestimmung gerechtfertigt ist. Da im Bereich des Kombinationsbandes von 1.4µm großflächige Detektoren zur Verfügung stehen, erleichtert und stabilisiert sich die Justage des Systems, wodurch sich eine stabilere räumliche Konzentrationsbestimmung ergeben müsste. Dies gilt besonders im Hinblick auf die durch Detektorrandeffekte verursachten Probleme der absoluten Konzentrationsbestimmung (Kapitel 7.6.3).

Um einen direkten Vergleich der beiden Systeme zu erhalten, wurden die Messungen der windgeschwindigkeitsabhängigen Grenzschichtstruktur unter äquivalenten Umgebungsbedingungen zu Kapitel 8.3.1 und Kapitel 8.3.3 durchgeführt. Die Kombination aus Ge-Detektor und 1.4µm-Laser, deren Spezifikationen und die erzielten Auflösungsgrenzen wurden bereits in Kapitel 7.6.5 eingehend dargestellt.

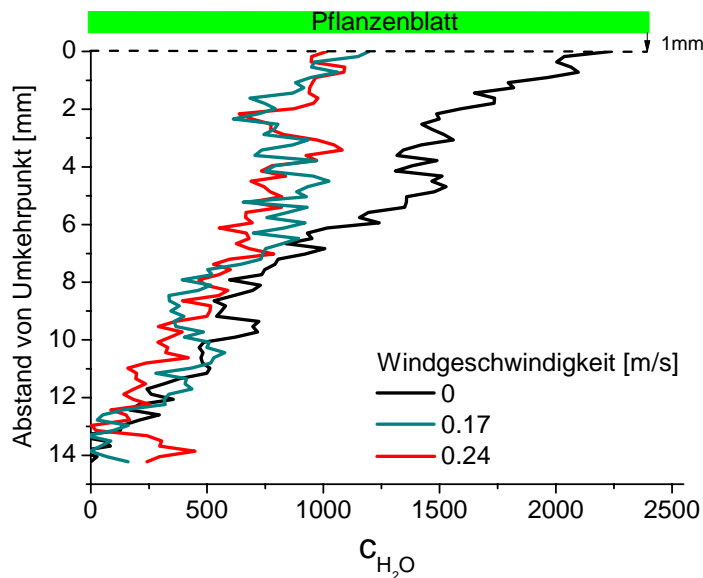


Abbildung 8.7 Offset-korrigierte H_2O -Vertikalprofile bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten im Bereich von $0 - 0.24 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ unter Verwendung des $1.4\mu\text{m}$ -TDLAS-Setups. Der Abstand des oberen Umkehrpunktes (0 mm) von der Blattoberfläche beträgt 1 mm.

Bereits bei Vertikalprofilen unter statischen Bedingungen ($v_\infty = 0$) zeigt sich eine deutlich höhere Rauschen im H_2O -Profil als bei Verwendung des $2.7\mu\text{m}$ -Setups. Die auf die Messzelle bezogenen Konzentrationsschwankungen zwischen zwei örtlich benachbarten Messpunkten liegen hier bei bis zu 200 ppm und damit im Bereich der in Kapitel 7.6.5 ermittelten Konzentrationsauflösung. Bei höheren Windgeschwindigkeiten von 0.17 m/s und 0.25 m/s , welche die minimal einstellbaren Geschwindigkeiten im System darstellen, zeigen sich bereits kaum noch auflösbare H_2O -Substrukturen des blattnahen und blattfernen Bereichs, so dass eine weitere Charakterisierung der Grenzschichtausdehnung nicht möglich ist. Darüber hinaus lässt sich keine Geschwindigkeitsabhängigkeit der H_2O -Profile erkennen. Dies zeigt auch die mittlere Variabilität der Vertikalprofile bei 0.17 m/s von $\sigma = 200 \text{ ppm}$. Da sich die Vertikalprofile nur über einen Konzentrationsbereich von 700 ppm erstreckt, werden die in Kapitel 8.3.3 vermessenen Strukturen von den statistischen Konzentrationsschwankungen maskiert und können im Rahmen der erzielten Spektrometerperformance kaum aufgelöst werden. Somit ist, trotz der Schwierigkeiten seitens der optischen Komponenten, die Verwendung des deutlich komplexeren $2.7\mu\text{m}$ -Systems für eine aussagekräftige Vermessung der Konzentrationsprofile auf der kurzen Wegstrecke von 5.4 cm notwendig und gerechtfertigt.

8.3.3. Windgeschwindigkeitseinfluss auf vertikale H_2O -Konzentrationen

Die mit dem $2.7\mu\text{m}$ -Setup vermessenen, windgeschwindigkeitsabhängigen Grenzschichtstrukturen der H_2O -Konzentration zeigt Abbildung 8.8. Die in jedem Vertikalprofil erkennbaren typischen Zacken sind durch optische Interferenzen in der Folie hervorgerufen, wirken sich aber nur gering auf die Interpretation der vermessenen, windgeschwindigkeitsabhängigen Strukturen aus.

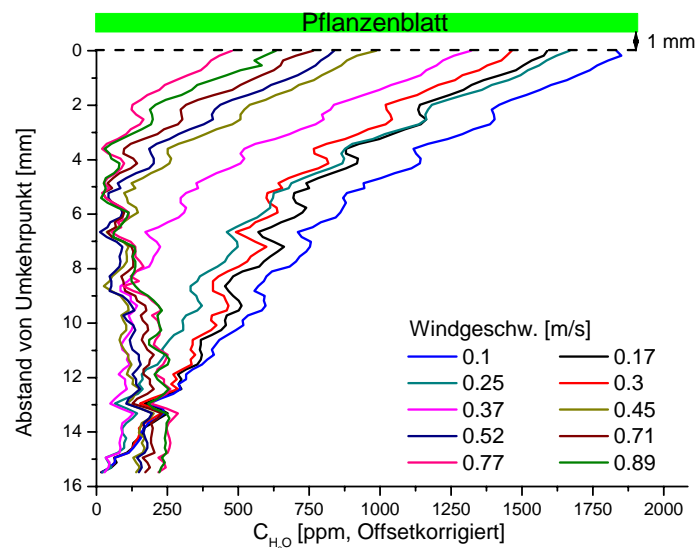


Abbildung 8.8: Offset-korrigierte H_2O -Vertikalprofile bei unterschiedlichen Windstärken im Bereich von $0.1 - 0.89 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Der Abstand des oberen Umkehrpunktes (0 mm) von der Blattoberfläche beträgt 1 mm.

Um einen direkten Vergleich der bei unterschiedlichen Windgeschwindigkeiten und zu verschiedenen Zeiten vermessenen H_2O -Konzentrationsprofile zu ermöglichen, wurden die direkt gemessenen Vertikalprofile zunächst um die H_2O -Hintergrundkonzentration in den optischen Kammern korrigiert und anschließend auf das jeweilige Minimum des Konzentrationsverlaufs normiert.

Durch die Strömungen im Windkanal verursachten Konzentrationsschwankungen lassen sich bei Windgeschwindigkeiten ab 0.45 m/s die Konzentrationsminima nicht zwingend an den unteren Umkehrpunkten der Vertikalscans lokalisieren. Gerade in diesem blattfernen Bereich befindet man sich hinsichtlich der Konzentrationsschwankungen im Grenzbereich der Spektrometerauflösung.

Die Vertikalstrukturen zeigen, unabhängig von der vorherrschenden Windgeschwindigkeit einen deutlich erkennbaren linearen Abfall der H_2O -Konzentrationsverlauf in direkter Blattnähe, selbst für die maximal im Experiment verwendeten Windgeschwindigkeiten von 0.89 m/s . Allerdings nehmen die vertikalen Abmessungen dieser blattnahen linearen Konzentrationsbereiche mit ansteigender Windgeschwindigkeit ab. Ebenso erkennt man eine windgeschwindigkeitsabhängige Abnahme der H_2O -Konzentrationsunterschiede der einzelnen Profile zwischen den Umkehrpunkten. Diese Unterschiede sind auf erhöhte Scherkräfte und die dadurch verursachte kleinskalige turbulente Durchmischung der unterschiedlichen H_2O -Konzentrationen innerhalb und außerhalb der Grenzschicht zurückzuführen. Zudem ist eine Veränderung der Transpirationseigenschaften des Blattes als Reaktion auf die veränderten Windgeschwindigkeiten im blattfernen Bereich denkbar. Dieser Einfluss kann allerdings nicht im Rahmen der gezeigten Experimente separiert werden. Eine Kombination dieser Effekte lässt sich in diesem Zusammenhang als Erklärung für die mit steigenden Windgeschwindigkeiten verminderten H_2O -Konzentrationen in direkter Blattnähe anführen.

Auch unter den hier gegebenen, strömenden Umgebungsbedingungen, lassen sich die diffusiven Grenzschichtausdehnungen δ_{eff} mit Hilfe des Nernst'schen Konstruktionsverfahrens (Kapitel 8.1) bestimmen. Die Grenzschichtausdehnungen zeigen im gesamten Messbereich der Windgeschwindigkeiten bis 0.89 m/s einen linearen Abfall mit ansteigender Windgeschwindigkeit (Abbildung 8.9) und bestätigen in erster Näherung den auf theoretischen Überlegungen basierenden und in großskaligeren Konzentrationsfeldvermessungen gemessenen Effekt des Grenzschichtabtrags unter erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten.

In diesem erstmalig realisierten Experiment zur windgeschwindigkeitsabhängigen Grenzschichtdynamik einzelner, transpirierender Pflanzenblätter konnte im Windgeschwindigkeitsbereich bis 0.89m/s ein Grenzschichtabtrag von 3.1 mm gemessen werden.

Höhere Windgeschwindigkeiten, eine bessere Auflösung der einstellbaren Windgeschwindigkeiten und kleinere effektive Laserstrahldurchmesser zur Verbesserung der räumlichen Auflösung liegen momentan noch außerhalb der Spezifikationen des neuartigen Experiments.

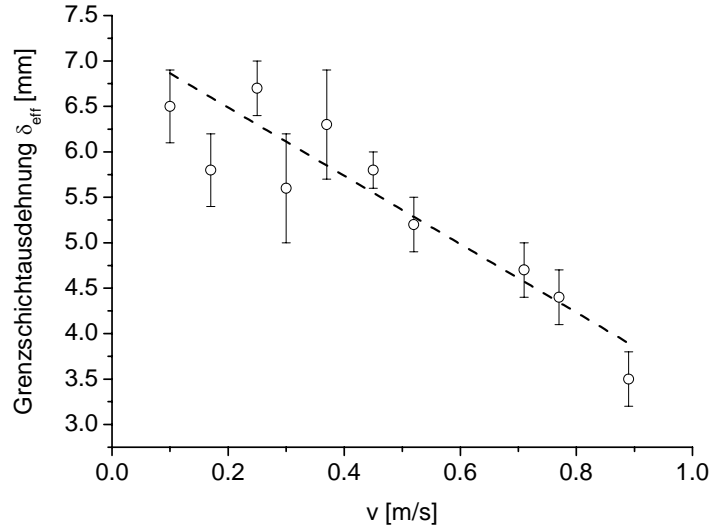


Abbildung 8.9: Ausdehnung der Konzentrationsgrenzschicht δ_{eff} als Funktion der Geschwindigkeit in der Mitte der Messkammer v_{∞} .

Bedingt durch die verringerte Grenzschichtausdehnung sinkt, bei Annahme eines konstanten Konzentrationsgradienten im blattnahen Bereich der Grenzschichtwiderstand für den H_2O -Transport in die freie Atmosphäre. Dies führt zu bei gleichbleibender H_2O -Emissionsrate der Stomata zu erhöhter H_2O -Flussrate. Da auch die blattnahen Konzentrationsgradienten eine Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit aufweisen, stellt sich die abschließende Frage nach den effektiven Wasserdampf-Flussraten durch die Grenzschicht J_{H_2O} in Abhängigkeit von der umgebenden Windgeschwindigkeit.

Die H_2O -Flussrate J_{H_2O} ist über das erste Fick'sche Gesetz

$$J_{H_2O} = -D_{H_2O,Luft} \frac{\Delta c}{\delta_{eff}} \quad \text{Gl. (57)}$$

mit den aus Abbildung 8.1 und Abbildung 8.9 bestimmten mittleren Konzentrationsgradienten des blattnahen Bereichs Δc und der effektiven Grenzschichtausdehnung δ_{eff} verknüpft.

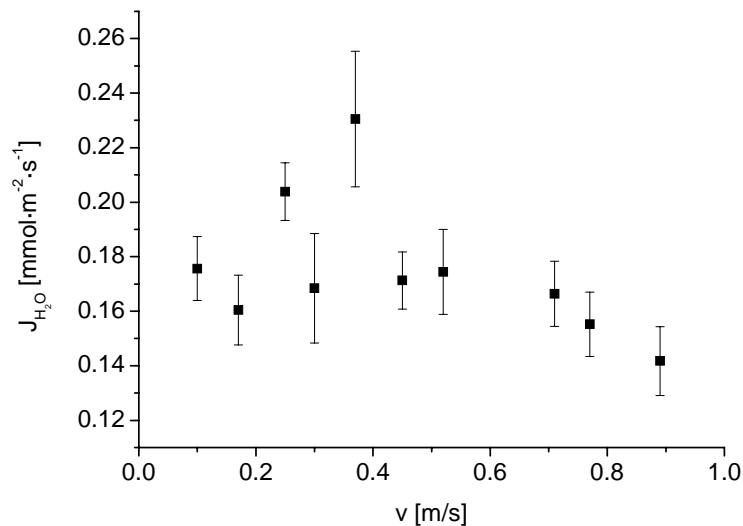


Abbildung 8.10 Windgeschwindigkeitsabhängige H_2O -Flussraten durch den Bereich der blattnahen H_2O -Grenzschicht.

Im Rahmen der ermittelten Fehlergrenzen für die Grenzschichtausdehnung und Konzentrationsgradienten ergibt sich unter Windgeschwindigkeiten bis 0.55 m/s eine nahezu windgeschwindigkeitsunabhängige H_2O -Flussrate durch den Bereich der blattnahen Grenzschicht mit einer mittleren Flussrate von $0.17 \pm 0.02 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Abbildung 8.10). Hierbei zeigen sich allerdings Ausreißer bei Windgeschwindigkeiten von 0.25 m/s und 0.37 m/s. Der große Fehler der ermittelten H_2O -Flussrate von $0.024 \text{ mmol} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (~10%) zeigt allerdings, dass in diesem Fall die Bestimmung der Grenzschichtausdehnung nur sehr ungenau vorgenommen werden konnte. Das korrespondierende Vertikalprofil (Abbildung 8.1) weist den größten Übergangsbereich zwischen dem blattnahen und blattfernen Bereich auf und zeigt die Problematik der Nernst'schen Konstruktion bei ausgeprägten Konzentrationsübergangsbereichen.

Für Strömungsgeschwindigkeiten ab 0.71 m/s lässt sich eine abfallende Tendenz der H_2O -Flüsse erkennen. Obgleich unter erhöhten Strömungsgeschwindigkeiten sich die H_2O -Flussraten durch die Grenzschicht erhöhen sollten, kann eine physiologische Reaktion auf Veränderungen der Windgeschwindigkeit nicht ausgeschlossen werden. Eine derartige Reaktion lässt sich auch als Erklärung für die mit ansteigender Windgeschwindigkeit fallen H_2O -Konzentrationen in direkter Blattnähe (Abbildung 8.8) anführen.

Obwohl diese Werte in etwa nur ein Drittel des in vorangegangenen Experimenten ermittelten H_2O -Gesamtflusses (Kapitel 8.2) betragen, finden sich bei nicht optimal konditionierten oder unter Trockenstress stehenden Blättern H_2O -Flussraten in der eben ermittelten Größenordnung. Daher lassen sich die mittels des Diffusionsansatzes bestimmten Austauschraten im Rahmen der biologischen Schwankungen physiologisch begründen.

8.3.4. Fazit der H_2O -Grenzschichtdynamikmessungen

Mittels des neuartigen räumlich auflösenden $2.7 \mu\text{m}$ -TDLAS-Spektrometers konnte eine deutliche Steigerung, der Konzentrationsauflösung, im Vergleich zu einem $1.4 \mu\text{m}$ -System, erzielt werden. Damit war es zum ersten Mal möglich, windgeschwindigkeitabhängige Konzentrationsstrukturen einzelner Pflanzenblätter direkt und absolut mit einer hohen Konzentrationsauflösung zu quantifizieren. Zudem decken sich die aus den Konzentrationsprofilen ermittelten H_2O -Flüsse durch die Grenzschicht innerhalb biologischer Schwankungsbreiten mit bisher vermessenen Werten. Diese Ergebnisse zeigen die ersten Einsatzmöglichkeiten eines derartigen TDLAS-Systems für detaillierte Untersuchungen zur Grenzschichtdynamik und lassen weitere Untersuchungen auf diesem Gebiet vielversprechend erscheinen.

9. Zusammenfassung

Durch seine hohe IR-Aktivität und seiner global verteilten Quellen und Senken, zählt atmosphärischer Wasserdampf zu den wichtigsten Treibhausgasen unsres Geosystems. Dabei trägt die Gesamtheit aller Pflanzen die Phytosphäre, mit etwa 60% zur globalen H_2O -Emission in die Atmosphäre bei. Bedingt durch die Skalenvariabilität der Phytosphäre, von großen Bewuchsbeständen wie Wäldern, bis hinunter zur Skala der Einzelblattebene sind die dort ablaufenden Wechselwirkungsprozesse äußerst komplex und bis heute nur unvollständig verstanden.

Besonders die Skala einzelner Pflanzenblätter und die dort vorkommenden, räumlich und zeitlich hochvariablen H_2O -Emissionsstrukturen entzogen sich bisher einer zerstörungsfreien, räumlich und zeitlich hoch aufgelösten und dabei präzisen, absoluten H_2O -Konzentrationsuntersuchung. Die Kenntnis der Wechselwirkungsprozesse auf dieser Skala stellt allerdings eine wichtige Grundlage zum besseren Verständnis der komplexen Wechselwirkungsprozesse zwischen Phytosphäre und Atmosphäre dar. Da zusätzlich die pflanzliche Transpiration unter anderem eine Reaktion der lichtinduzierten Photosyntheseaktivität darstellt, lassen sich über derartige Konzentrationsmessungen in direkter Blattnähe, tiefer gehende Einblicke in den Photosyntheseprozess erlangen.

Ziel der Arbeit war die Entwicklung eines räumlich auflösenden probenahmefreien TDLAS-Spektrometers zur Untersuchung der Dynamik und Struktur der H_2O -Grenzschichtdicke einzelner Pflanzenblätter und deren Abhängigkeit von Lichteinfluss und Windgeschwindigkeit.

Diese Aufgabe erfordert die Realisierung eines Systems mit einer Konzentrationsdynamik weniger ppm in einem Konzentrationsbereich zwischen 8000 – 30000ppm, einer zeitlichen Auflösung im Millisekundenbereich bei einer räumlichen Auflösung im Sub-Millimeterbereich. Diese Anforderungen verlangen optische Messmethoden, die durch Verwendung von Diodenlasern erfüllt werden können.

Kürzlich entwickelte Raumtemperatur cw-Diodenlaser bei $2.7\mu\text{m}$ ermöglichen erstmals den einfachen Zugang zu den ν_1 , ν_3 H_2O -Grundswingungsbanden, die im Vergleich zur häufig verwendeten $1.4\mu\text{m}$ -Bande 20-fach höhere Linienstärken und damit 20-fach bessere Nachweisgrenzen versprechen.

Die große Zahl von H_2O -Absorptionslinien im Bereich $1 - 3\mu\text{m}$ erschwert jedoch die Auswahl einer anwendungsspezifisch optimierten Absorptionslinie und damit die Optimierung des Laserspektrometers.

Eine im Rahmen der Arbeit neu entwickelte Software ersetzt die bisher verbreiterte manuelle Selektion und ermöglicht erstmals eine schnelle, halbautomatische Linienauswahl nach quantifizierbaren und objektiven Kriterien. Dabei wurden sowohl Temperatur- und Druckeffekte als auch spektrale Einflüsse benachbarter Linien der Absorptionsstärke und Detektoreigenschaften berücksichtigt.

Für räumlich aufgelöste H_2O -Konzentrationsmessungen an Pflanzenblättern stellte sich als optimal geeignete Absorptionslinie die Linie $523 \rightarrow 422$ ($001 \rightarrow 000$) heraus. Dieser zeigt minimale H_2O -Querbbeeinflussung, CO_2 -Interferenz und Temperatursensitivitäten von nur $0.102\%/K$. Die hohe optische Dichte von $OD = 0.73$ bei einer Absorptionslänge von 0.1m verspricht eine erreichbare, längennormierte Konzentrationsauflösung von $220\text{ppb}\cdot\text{m}$, die verifiziert werden sollte.

Die äußerst spärlichen Informationen über die neuen $2.7\mu\text{m}$ -Laser erforderten eine präzise und umfangreiche Lasercharakterisierung des statischen, spektralen und dynamischen Emissionsverhaltens. Mittels eines FTIR-Spektrometers mit einer spektralen Auflösung von 0.07 cm^{-1} konnten neben des statischen Temperaturabstimmkoeffizienten ($0.39\text{nm}/K$, $6.66\text{cm}^{-1}/K$) auch der statische Stromabstimmungskoeffizient zu $1.98 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ und ein gutes stromabhängiges Seitenmodenunterdrückungsverhältnis von 23.8 dB bestimmt werden.

Entscheidend für die kalibrationsfreie H_2O -Detektion mit TDLAS ist die präzise Kenntnis des dynamischen Laserabstimmverhaltens. Im von TDLAS-Spektrometern typischerwei-

se verwendeten Modulationsfrequenzbereich von 10 – 500 Hz konnten die stromabhängigen, dynamischen mittleren Abstimmkoeffizienten zu $1.07 \cdot 10^{-3} - 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ bestimmt werden. Damit lässt sich, trotz geringerer Abstimmtiefe bei hohen Modulationsfrequenzen von 500 Hz, der 2.7 μm -Laser noch als H₂O-TDLAS-Spektrometer des Übergangs 523 → 422 einsetzen.

Das 2.7 μm -Laserhygrometer wurde durch einen Vergleich mit einem simultan messenden 1.4 μm -Hygrometer validiert. Innerhalb der Fehlergrenzen der Absorptionslänge ($\Delta L = 5\%$), HITRAN04-Linienstärken ($\Delta S = 10\%$) und des verwendeten Linienmodells erzielten beide Spektrometer im Bereich der Fehler übereinstimmende Konzentrationsverläufe mit einer systematischen, konstanten Konzentrationsabweichung von 3%. Bei diesem Vergleich zeigte das 2.7 μm -Hygrometer eine Konzentrationsauflösung von 1.5 ppm·m und ein, gegenüber dem 1.4 μm -System verbessertes Konzentrationsrauschen von $\sigma_{2.7 \mu\text{m}} = 27 \text{ ppm}$ ($\sigma_{1.4 \mu\text{m}} = 37 \text{ ppm}$).

Eine Bestimmung der Allan-Varianz ermöglichte die Bestimmung der optimalen, normierten Konzentrationsauflösung des ortsfest messenden 2.7 μm -Systems. Dabei ergab sich im Konzentrationswerte-Mittelungsintervall von 1600 – 2500 eine erreichbare Nachweisgrenze von 490 ppb·m. Bei einer Mittelungszahl von 100 zeitlich aufeinanderfolgenden Konzentrationswerten lässt sich eine rechnerische Konzentrationsauflösung von 2.3 ppm·m realisieren.

Diese hohe Empfindlichkeit ermöglicht sehr kompakte Spektrometer mit nur wenigen cm Wegstrecke und damit die Entwicklung eines positionsauflösenden H₂O-Spektrometers zur Untersuchung kleinskaliger, räumlich heterogener H₂O-Konzentrationsfelder. Zu diesem Zweck wurden in der Arbeit, zweidimensional verfahrenende DC-Motoren mit dem 2.7 μm -Laserhygrometer kombiniert. Dieser Aufbau gestattete unter statischen Umgebungsbedingungen für Temperatur und relativer Luftfeuchte, erstmalig die Vermessung der vertikalen H₂O-Grenzschicht eines Pflanzenblattes. Ebenso konnte die zeitliche Entwicklung der vertikalen H₂O Grenzschichtstruktur als Reaktion auf Lichtstimulus aufgelöst werden.

Da eine Spektrometervalidierung nicht an den Blättern stattfinden konnte, wurden die erzielbaren räumlichen und optischen Auflösungen anhand eines heterogen aufgebauten H₂O-N₂-Phantoms mit vorgegebener Konzentrationsverteilung bestimmt. In diesem Zusammenhang wurde die räumliche Ausdehnung eines N₂-Jets mit einer Abweichung von nur 0.1 mm zu 3.9 mm (Düsendurchmesser: 4 mm) bestimmt. Damit konnte bei einer H₂O-Hintergrundkonzentration von 12350 ppm auch der theoretisch erwartete, mittlere Konzentrationsabfall des N₂-Jets (625 ppm) mit $570 \pm 66 \text{ ppm}$ (2σ) innerhalb der Fehlergrenzen verifiziert werden.

Die mechanische Systemstabilität des räumlich verfahrenbaren und damit schwingungsfähigen Spektrometers wurde verbessert und anhand des positionsabhängigen Residuums bewertet. Die Positionsveränderung ergab keinerlei Beeinflussung des Residuums. Das dafür entwickelte Verfahren erlaubte bei konstanten Residuumsstrukturen eine Verbesserung der erzielbaren Konzentrationsauflösung. Die ursprünglich vorhandene zeitstabile Residuumsstruktur mit einer mittleren Standardabweichung (1σ) von $3.1 \cdot 10^{-3} \text{ OD}$ wurde auf $7.7 \cdot 10^{-4} \text{ OD}$ verbessert.

Basierend auf diesem DC-Motorgetriebenen Spektrometer konnte erstmals die Vertikalstruktur und zeitlich variable H₂O-Grenzschicht eines photosynthetisch aktiven Pflanzenblattes mit einer optischen Auflösung von 0.5 mm vermessen werden.

Für die Bestimmung eines kompletten Grenzschichtprofils aus 60 einzelnen Datenpunkten wurden 6 Minuten benötigt. Zudem erlaubte dieser Aufbau erstmals die Analyse der H₂O-Grenzschichtdynamik als Reaktion auf einen Lichtstimulus. Dabei zeigte sich, dass nach einer Latenzzeit von 10 Minuten eine stetige Ausbildung der vertikalen H₂O-Gradientenstruktur im Zeitraum von 30 Minuten stattfindet. Die räumlichen Konzentrationsverläufe weisen im Abstandsbereich von 0.7 mm bis 16 mm zum Blatt einem erstmals beobachtbaren mittleren Konzentrationsgradienten von 48 ppm/mm auf. Die im zeitlichen Abstand von 12 Minuten gemessenen H₂O-Oberflächenkonzentrationen (0.7 mm über der Blattoberfläche) gaben erstmals Einblick in die Dynamik der H₂O-Emission als Reaktion auf veränderte Lichtverhältnisse direkt in der Grenzschicht wieder.

Die Untersuchung der Windgeschwindigkeitsabhängigkeit der H_2O -Grenzschicht in direkter Nähe eines einzelnen Pflanzenblattes wurde über die Entwicklung eines neuen, speziell auf Pflanzenblätter angepassten, geschlossenen Miniaturwindkanals Göttinger Bauart erstmals ermöglicht. Dieser Windkanal besitzt äußere Horizontalabmessungen von 120 x 70 cm und enthält, neben einer eigens konstruierten Kältefalle zur Stabilisierung der Luftfeuchte, spezielle, auf die erforderlichen Bedingungen angepasste, strömungsoptimierende Komponenten zur Erzeugung homogener, laminarer Strömungsfelder innerhalb der Blattmesskammer (5.4cm Absorptionsstrecke) im Windkanal.

Die detaillierte Charakterisierung des Windkanals ergab im Bereich der mittleren Strömungsgeschwindigkeiten von 0.1 – 4 m/s eine sehr gute relative, räumliche Homogenität des zweidimensionalen Strömungsfeldes von 0.969. Die Strömungsgleichförmigkeit entlang der horizontal und vertikal zentral gelegenen Schnitte konnten auf 97.2% Verbessert werden.

Räumlich aufgelöste Untersuchungen der Grenzschichtdynamikerfordern, neben optimierten Strömungsbedingungen, zusätzlich eine hohe zeitliche Auflösung einer H_2O -Messung. Hierfür wurde eine speziell auf zeitlich hochaufgelöste Messungen angepasste Datenaufnahmesoftware entwickelt, charakterisiert und validiert. Diese erlaubt die Nutzung der gesamten Bandbreite der zur Verfügung stehenden A/D-Wandlerkarten ohne dass eine Taktgebersynchronisation zwischen A/D-Wandlerkarte und Funktionsgenerator benötigt würde. Die neue Technik vermeidet die bisher in direkter TDLAS-Technik bekannten Probleme der Lasermodulationsfrequenzabhängigen Verluste individuell getriggelter Modulationsperioden und erlaubt bei einer Lasermodulationsfrequenz von 500Hz die Konzentrationsbestimmung mit einer Zeitauflösung von 3ms. Unter konstanten Umgebungsbedingungen erreicht das 2.7 μm -Hygrometer eine normierte Auflösungsgrenze von 915ppb·m bei 100 zeitlich gemittelten Konzentrationswerten ($\Delta t=0.3\text{s}$) und 204 ppb·m bei 3600 zeitlich gemittelten Konzentrationswerten ($\Delta t=1.1\text{s}$). Im Vergleich zum bis dato verwendeten 1.4 μm -TDLAS-System konnte unter vergleichbaren Umgebungsbedingungen so eine 2.4-fach verbesserte Konzentrationsauflösung erzielt werden.

Die für räumliche und zeitlich hochaufgelöste Konzentrationsvermessungen notwendige, schnelle Parallelverschiebung des kollimierten Laserstrahls wurde durch die Kombination schneller Strahlablenkoptik mittels Galvanometerscannern und Off-Axis-Parabolspiegeln mit einer Einzelschrittzeit von 300 μs erreicht. Die ungemittelte Vermessung eines aus 1615 Raumpunkten bestehenden, zweidimensionalen Konzentrationsfeldes einer Fläche von 130mm² war innerhalb 4.8s möglich. Bei einer räumlichen Auflösung von 0.11mm konnte bei einer zeitlichen Auflösung von 3ms/Messpunkt eine normierte Konzentrationsauflösung von 5.7 ppm·m erreicht werden.

Bedingt durch den positionsveränderlichen Laserstrahl in Kombination mit einer ortsfest fokussierenden Optik, ergaben sich bereits bei Fokuspositionsveränderungen im Bereich von 100 μm Überschneidungen des Detektorrands mit dem Laserfokus. Diese Randeffekte und durch hohe Laserleistungsdichten im Laserfokus von $\sim 70 \text{ mW/mm}^2$ hervorgerufene lokale Detektorsättigung resultierten in gemessenen H_2O -Konzentrationsabweichungen von $\sim 39\%$. Erst die Reduzierung der am Detektor auftreffenden Laserleistungsdichte und optimierte Stabilisierung der Laserfokusposition ermöglichte die konzentrationsstabile Vermessung eines homogenen H_2O -Vertikalprofils.

Unter Strömungsbedingungen betrug die mittlere Konzentration des vertikalen H_2O Konzentrationsprofils 704 ppm, bei einer Abweichung von nur 4 ppm (1σ).

Mit Hilfe des schnell scannenden 2.7 μm -TDLAS-Systems konnten im Windkanal erstmalig windgeschwindigkeitsabhängige, räumlich aufgelöste H_2O -Grenzschichtprofile photosynthetisch aktiver Pflanzenblätter beobachtet werden. Bei einer Lasermodulationsfrequenz von 500Hz wurde für ein 18mm hohes Vertikalprofil, das mit 0.18 mm Auflösung abgetastet wurde (100 gemittelte Lasermodulationsperioden) eine zeitliche Auflösung des Gesamtprofils von $\sim 18\text{s}$ erzielt. Im Vergleich zum DC-Motorbasierten Setup bedeutet dies eine Verbesserung der erreichbaren Zeitauflösung um das 20-fache.

Die über die Definition der Nernst'schen Grenzschichtdicke am Einzelblatt H_2O -Grenzschichtdicken, zeigten mit steigenden Windgeschwindigkeiten einen linearen Abfall. Aus diesen Dicken und den H_2O -Gradienten im blattnahen Bereich wurden windge-

schwindigkeitsabhängige H₂O-Flüsse von 0.17 mmol·m⁻²·s⁻¹ ermittelt, die innerhalb der Fehlergrenzen im Rahmen der bisher beobachteten pflanzenphysiologischen Flüsse liegen.

10. Ausblick

Das dargestellte, auf Galvanometerscannern basierte Optische System bietet die Möglichkeit einer sehr hohen Auflösung bei gleichzeitig sehr schneller Laserpositionierung innerhalb 100µs. In der aktuellen Arbeit war die erreichbare zeitliche Auflösung zur vollständigen Vermessung ausgedehnter, fein gerasterter Konzentrationsfelder in erster Linie durch die Samplinggeschwindigkeit der verwendeten A/D-Wandlerkarte und der Lasermodulationsaufteilung begrenzt.

So kann die erreichbare zeitliche Auflösung des Scannersystems maßgeblich durch die Verwendung schnellerer A/D-Wandlerkarten drastisch erhöht werden. Aktuell laufende Untersuchungen zum Einfluss der Bit-Auflösung einzelner A/D-Wandlerkarten werden bereits durchgeführt. Dabei zeigt sich, dass zumindest schnellere 16-Bit A/D-Wandlerkarten ohne Genauigkeitsverlust zur Konzentrationsmessung eingesetzt werden können. Um eine schnelle online-Auswerteprozedur zu ermöglichen, lassen sich zudem die taktgebenden Oszillatoren der A/D-Wandlerkarte und des zur Lasermodulation verwendeten Funktionsgenerators synchronisieren. Dies gestattet, in Kombination mit einer Multiprozessor-basierten Programmstruktur, eine vereinfachte Aufteilung des Wellenzuges in individuell getriggerte, phasenstarr mittelbare Lasermodulationen, die weiterhin mit der bisher verwendeten Auswertemethodik analysiert werden können, ohne Einbußen in der erzielbaren zeitlichen Auflösung hinnehmen zu müssen.

Neben Wasser spielt im Gasaustauschprozess der Pflanzen die CO₂-Assimilation eine wichtige Rolle zur Aufrechterhaltung der Photosynthese und Kohlenstoffeinlagerung in die Biosphäre. Da sich im Spektralbereich des Lasers die spektral nur minimal beeinflusste CO₂-Absorptionslinie R12e befindet, kann das 2.7µm-TDLAS-System zu einer CO₂-Konzentrationsvermessung pflanzlicher CO₂-Austauschprozesse verwendet werden. Bedingt durch die niedrigen CO₂-Konzentration der Atmosphäre von ca. 380ppm niedrigen Austauschraten, kann eine TDLAS-CO₂-Vermessung nur unter Verwendung längerer Wegstrecken stattfinden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde bereits ein Ansatz zur *in-situ* CO₂-Konzentrationsmessung einer Einzelpflanze exemplarisch verfolgt. Unter wechselnden Lichtbedingungen konnte das lichtabhängige, zeitliche CO₂-Dunkelatmungs- und Assimilationsverhalten eines aus mehreren Einzelblättern bestehenden Teils der Pflanzengattung *Epipremnum Pinnatum* analysiert werden (Abbildung 10.1).

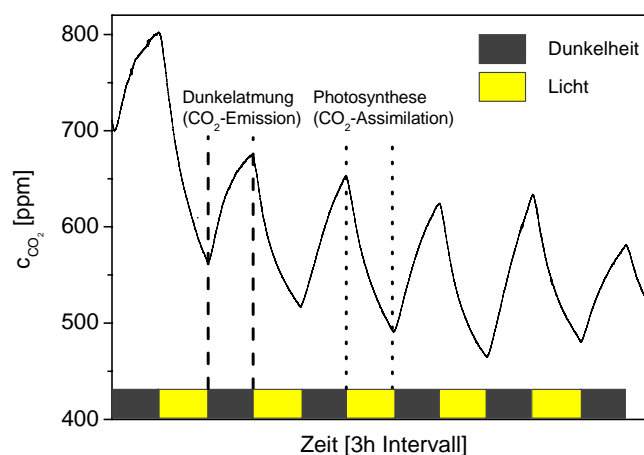


Abbildung 10.1 Mit dem bestehenden ortsfesten 2.7µm TDLAS-System vermessenes, zeitliches CO₂-Emissions- und Assimilationsverhalten.

Die in dieser Arbeit erreichten CO₂-Konzentrationsauflösung betrugen 2.9 ppm·m (ohne Mittelung) und sollte sich bis zu den in den H₂O-Messungen erreichten 400ppb·m verbessern lassen.

Seit kurzem steht eine experimentelle, fasergekoppelte Version eines $2.6\mu\text{m}$ -TDLAS-Lasersystems zur Verfügung, so dass sich der in dieser Arbeit verwendete Laser sehr einfach in eine bereits bestehende Multi-Path-Zelle des White-Typs einkoppeln ließe.

Durch eine weiter angebrachte externe Temperatursteuerung der Lasertemperatur und einer bereits im Bau befindlichen Line-Lock-Zelle, lässt sich das aktuelle Laserhygrometer alternierend zwischen der H_2O -Spektrallinie $523 \rightarrow 422$ und der CO_2 -Absorptionslinie R12e betreiben. Da eine derartige Temperaturänderung innerhalb weniger Sekunden stattfinden kann, sind quasi-simultane CO_2 und H_2O -Messungen mit einem einzigen Laser in einer Mehrkomponenten-White-Zelle möglich. Die Kombination aus kompakter Spektrometerbauweise und Faserkopplung, erlaubt eine Verwendung des $2.7\mu\text{m}$ -Hygrometers für Flugzeug- und Ballongestützte *in-situ* H_2O und CO_2 -Konzentrationsbestimmungen in der Troposphäre und Stratosphäre auf äußerst kompaktem Raum von $\sim 1\text{dm}^3$.

Mit einer Kombination des fasergekoppelten Spektrometersetups mit einem Ultraschallanemometer und der erreichbaren hohen zeitlichen Auflösung der Datenaufnahmesoftware sind zudem Eddy-Korrelationsmessungen des CO_2 -Haushalts einzelner Pflanzen bis hinunter zur Größenskala kleiner Topfpflanzen und einzelner Setzlinge in den Bereich des Möglichen gerückt.

Für das Geosystem Erde spielen nicht nur pflanzliche Gasaustauschprozesse eine wichtige Rolle. Am Strahlungshaushalt und Treibhauseffekt der Erde sind Strahlungswechselwirkungsprozesse an Wolken und damit flüssigen Wassertropfchen maßgeblich beteiligt. Gerade auf dem Gebiet der räumlichen Verdampfungseigenschaften flüssiger Wassertropfchen sind viele Fragestellungen noch unbeantwortet. Bisherige Messmethoden bedienen sich dabei nur indirekter räumlich auflösender H_2O -Konzentrations- oder Evaporationsanalysen.

Im Rahmen des Graduiertenkollegs 1114 wurden bereits erste Arbeiten zur H_2O -Konzentrationsfeldvermessung der räumlichen Evaporationsstruktur an akustisch levitierten H_2O -Einzeltröpfchen durchgeführt. Dabei wurde ein ähnlich dem in Kapitel 6 vorgestelltes, räumlich auflösendes, fasergekoppeltes $1.4\mu\text{m}$ -TDLAS-System zur räumlichen Vermessung der Evaporationsstruktur von Einzeltröpfchen entwickelt.

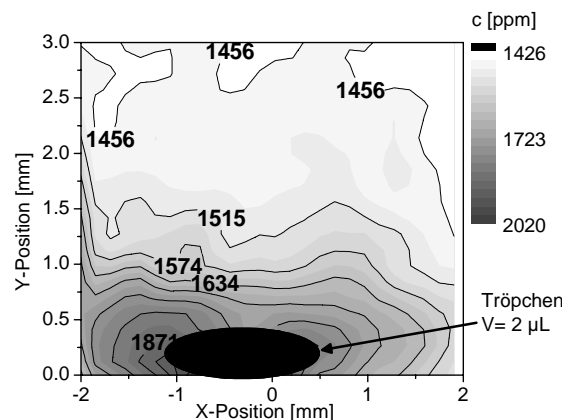


Abbildung 10.2 Sichtlinienprojiziertes H_2O -Konzentrationsfeld um ein akustisch levitiertes H_2O -Einzeltröpfchen.

Die erzielte zeitliche Auflösung zur Vermessung des Gesamtfeldes im Minutenbereich ermöglichte allerdings nur erste Voruntersuchungen auf diesem Gebiet, konnte jedoch das Potential eines räumlich auflösenden TDLAS-Spektrometers deutlich machen (Abbildung 10.2). Eine Kombination der in dieser Arbeit vorgestellten bestehenden räumlich und zeitlich hochauflösendem $2.7\mu\text{m}$ -TDLAS Galvanometerscannerbasierten Messtechnik mit einem akustischen Levitator der TU Darmstadt ermöglicht nun die zeitlich und räumlich hoch aufgelöste und kontaktfreie Vermessung der H_2O -Evaporationsstruktur und der Evaporationsdynamik um Einzeltröpfchen mit einer zeitlichen Auflösung von 3ms.

Da sich ein derartiger Levitator auch zur kontaktfreien Fixierung von Suspensionen eignet, kann bei zusätzlicher Verwendung eines CCD-Kamerasystems ebenso die Auswirkung einer heterogenen Krustenbildung auf die H_2O -Evaporationsstruktur mit hoher räumlicher und zeitlicher Auflösung ermittelt werden.

Über die Implementation eines tomographischen Rückkonstruktionsalgorithmus der Abel'schen Inversion lassen sich die so ermittelten sichtlinienintegrierten Konzentrationswerte (Abbildung 10.2) in eine radiale H_2O -Verteilung umrechnen und damit die real existierenden, rotationssymmetrischen Konzentrationsfelder extrahieren.

Durch das Auftauen des nordhemisphärischen Permafrostbodens im Zuge des globalen Klimawandels und den dadurch hervorgerufenen Gasemissionen öffnen sich Anwendungsgebiete für die TDLAS zur Untersuchung der Pedosphärenankopplung an die Atmosphäre, insbesondere für räumlich aufgelöste CH_4 -Emissionsmessungen auf der m^2 -Skala. Gerade hier lässt sich die erzielbare hohe räumliche Auflösung des Galvanometer-scannerbasierten Systems nutzen, um Auswirkungen der Heterogenität der Bodenmatrix auf das CH_4 - oder H_2O -Emissionsverhalten der untersuchten Probe zu erforschen. Beispielsweise können Rissbildungen im Boden während des Trocknungsprozesses die Matrixstruktur modifizieren. Die zeitlich und räumlich variable Emissionsstruktur dieser neu aufgebauten Matrix und deren Auswirkung auf das H_2O -Emissionsverhalten, ließen sich selbst auf kleinen Skalen von 50mm mit ausreichender Konzentrationsauflösung, sowie räumlicher und zeitlicher Genauigkeit quantifizieren. Unter Verwendung des Windkanal-setups lassen sich zusätzliche Informationen über unterschiedliche, windgeschwindigkeitsabhängige Grenzschichtstrukturen unterschiedlicher Bodenmatrixkompositionen und deren Porosität erhalten.

Zu guter Letzt eröffnen speziell entwickelte Hochtemperatur-Faserdurchführungen für den $2.7\mu\text{m}$ -Wellenlängenbereich den $2.7\mu\text{m}$ -TDLAS-Zugang zur Verbrennungsdiagnostik direkt im Brennraum eines Standard-Ottomotors. Die dabei gewonnenen Informationen werden sich zur Verbesserung der Abgasrückführungstechnik und damit zur Verbrennungsoptimierung und Minimierung des KFZ-Schadstoffausstoßes verwenden lassen.

Die vorgestellten Möglichkeiten zur weiteren Verbesserung und Verwendung des $2.7\mu\text{m}$ -TDLAS-Systems zeigen bereits das hohe Potential des neuartigen Systems für Anwendungen in einem sehr breiten Gebiet, das sich in Zukunft auch in industriellen Anwendungen zur Gassensorik erschließen lässt.

11. Bibliographie

1. S. Solomon, D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, and H. L. Miller, *Climate Change 2007: The Physical Science Basis Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, USA, 2007).
2. United Nations Global Issues - Climate Change.
<http://www.un.org/en/globalissues/climatechange/index.shtml> . 2009.
Ref Type: Electronic Citation
3. D. Easterling, G. Meehl, C. Parmesan, S. Changnon, T. Karl, and L. Mearns, "Climate Extremes: Observations, Modeling, and Impacts," *Science* **289**, 2068-2074 (2000).
4. M. Mann and K. Emanuel, "Atlantic Hurricane Trends Linked to Climate Change," *EOS, TRANSACTIONS AMERICAN GEOPHYSICAL UNION* **87**, (2006).
5. T. Knutson, R. Tuleya, and Y. Kurihara, "Simulated Increase of Hurricane Intensities in a CO₂-Warmed Climate," *Science* **279**, 1018-1021 (1998).
6. J. H. Seinfeld and S. N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*, (Wiley-Interscience, 1997).
7. M. Z. Jacobson, *Atmospheric Pollution*, (Cambridge University Press, 2002).
8. B. Alberts, A. Johnson, P. Walter, J. Lewis, M. Raff, and K. Roberts, *Molecular Biology of the Cell*, (Taylor & Francis, 2008).
9. I. Hertel and C.-P. Schulz, *Atome, Moleküle und optische Physik I: Atomphysik und Grundlagen der Spektroskopie*, (Springer Verlag, Berlin, 2007).
10. M. Bonazzola and P. H. Haynes, "A trajectory-based study of the tropical tropopause region," *Journal of Geophysical Research* **109**, D20112 (2004).
11. X. Huang and H. Su, "Cloud radiative effect on tropical troposphere to stratosphere transport represented in a large-scale model," *Journal of Geophysical Research* **35**, L21806 (2008).
12. W. Roedel, *Physik unserer Umwelt: Die Atmosphäre*, (Springer Verlag, Berlin, 2000).
13. E. R. Hunt Jr., S. C. Piper, R. Nemani, C. D. Keeling, R. D. Otto, and S. W. Running, "Global Net Carbon Exchange and Intra-annual Atmospheric CO₂ Concentrations Predicted by an Ecosystem Process Model and Three-Dimensional Atmospheric Transport Model," *Global Biogeochem. Cycles* **10**, 431-456 (2009).
14. B. Jähne and H. Haußecker, "Air-Water Gas Exchange," *Annual Review of Fluid Mechanics* **30**, 443-468 (1998).
15. K. A. Smith, T. Ball, F. Conen, K. E. Dobbie, J. Massheder, and A. Rey, "Exchange of greenhouse gases between soil and atmosphere: interactions of soil

- physical factors and biological processes," *European Journal of Soil Science* **54**, 779-791 (2003).
16. D. Texier, N. de noblet, S. P. Harrison, A. Haxeltine, D. Jolly, S. Joussaume, F. Laarif, I. C. Prentice, and P. Tarasov, "Quantifying the role of biosphere-atmosphere feedbacks in climate change: coupled model simulations for 6000 years BP and comparison with palaeodata for northern Eurasia and northern Africa," *Climate Dynamics* **13**, 865-881 (1997).
 17. G. Krinner, N. Viovy, N. de Noblet-Ducoudré, J. Ogée, J. Polcher, P. Friedlingstein, P. Ciais, S. Sitch, and I. C. Prentice, "A dynamic global vegetation model for studies of the coupled atmosphere-biosphere system," *Global Biogeochem. Cycles* **19**, GB1015 (2005).
 18. J. Foley, M. Heil-Costa, C. Delire, N. Ramankutty, and P. Snyder, "Green surprise? How terrestrial ecosystems could affect earth's climate," *Frontiers in Ecology and the Environment* **1**, 38-44 (2003).
 19. D. D. Baldocchi, B. B. Hicks, and T. P. Meyers, "Measuring Biosphere-Atmosphere exchanges of Biologically Related Gases With Micrometeorological Methods," *Ecology* **69**, 1331-1340 (1988).
 20. M. Alistair, F. Hetherington, and F. I. Woodward, "The role of stomata in sensing and driving environmental change," *Nature* **424**, 901-908 (2003).
 21. W. Nultsch, *Allgemeine Botanik*, (Thieme Verlag, Stuttgart, 2001).
 22. P. S. Nobel, *Physiochemical and Environmental Plant Physiology*, (Academic Press, 2005).
 23. G. Ananyev, Z. S. Kolber, D. Klimov, P. G. Falkowski, J. A. Berry, U. Rascher, R. Martin, and C. B. Osmond, "Remote sensing of photosynthetic efficiency, electron transport and dissipation of excess light in *Populus deltoides* stands under ambient and elevated CO₂ concentrations, and in a tropical forest canopy using a new laser-induced fluorescence transient (LIFT) device," *Global Change Biology* **submitted**, (2005).
 24. Z. S. Kolber, D. Klimov, G. Ananyev, U. Rascher, J. A. Berry, and B. Osmond, "Measuring photosynthetic parameters at a distance: laser induced fluorescence transient (LIFT) method for remote measurements of photosynthesis in terrestrial vegetation," *Photosynthesis Research* **84**, 121-129 (2005).
 25. P. R. Petrie, M. C. T. Trought, G. S. Howell, G. D. Buchan, and J. W. Palmer, "Whole-Canopy Gas Exchange and Light Interception of Vertically Trained *Vitis vinifera* L. under Direct and Diffuse Light," *Am. J. Enol. Vitic.* **60**, 173-182 (2009).
 26. J. N. Wünsche and J. W. Palmer, "Portable through-flow cuvette system for measuring whole-canopy gas exchange of apple trees in the field," *HortScience* **32**, 589-606 (2009).
 27. H.-B. Su, H. P. Schmid, C. S. B. Grimmond, C. S. Vogel, and P. S. Curtis, "An assessment of observed vertical flux divergence in long-term eddy-covariance measurements over two Midwestern forest ecosystems.," *Agricultural and Forest Meteorology* **148**, 186-205 (2008).

28. W. E. Klingeman, M. W. van Iersel, J. G. Kang, R. M. Augé, J. L. Moore, and P. C. Flanagan, "Whole-plant gas exchange measurements of mycorrhizal 'Iceberg' roses exposed to cyclic drought," *Crop Protection* **24**, 309-317 (2005).
29. P. Tocquin and C. Périlleux, "Design of a versatile device for measuring whole plant gas exchanges in *Arabidopsis thaliana*," *New Phytologist* **162**, 223-229 (2004).
30. R. M. Wheeler, C. L. Mackowiak, J. C. Sager, N. C. Yorio, W. M. Knott, and W. L. Berry, "Growth and gas exchange by lettuce stands in a closed, controlled environment.," *J. Am. Soc. Hortic. Sci.* **119**, 610-615 (1994).
31. C. Field, J. A. Berry, and H. A. Mooney, "A portable system for measuring carbon dioxide and water vapour exchange of leaves," *Plant, Cell and Environment* **5**, 179-186 (2006).
32. S. P. Long and C. J. Bernacci, "Gas exchange measurements, what can they tell us about the underlying limitations to photosynthesis? Procedures and sources of error.," *J. Exp. Bot.* **54**, 2393-2401 (2003).
33. G. Dongmann, H. W. Nürnberg, H. Förstel, and K. Wagener, "On the enrichment of $H_2^{18}O$ in the leaves of transpiring plants," *Radiation and Environmental Biophysics* **11**, 41-52 (1974).
34. U. Rascher, "Der endogene CAM-Rhythmus von *Kalchoë daigremontiana* als nichtlineares Modellsystem zum Verständnis der raum-zeitlichen Dynamik einer biologischen Uhr," Dr. (TU Darmstadt, 2001).
35. T. Lawson and J. Weyers, "Spatial and temporal variation in gas exchange over the lower surface of *Phaseolus vulgaris* L. primary leaves," *J. Exp. Bot.* **50**, 1381-1391 (1999).
36. S. Jahnke and R. Pieruschka, "Air pressure in clamp-on leaf chambers: a neglected issue in gas exchange measurements," *J. Exp. Bot.* **57**, 2553-2561 (2006).
37. K.J.Parkinson, "A simple method for determining the boundary layer resistance in leaf cuvettes," *Plant, Cell and Environment* **8**, 223-226 (1985).
38. J.R.Troyer, "Diffusion from a Circular Stoma through a Boundary Layer - A Field Theroretical Analysis," *Plant Physiology* **66**, 250-253 (1980).
39. P. H. Schuepp, "Tansley Review No. 59 Leaf boundary layers," *New Phytologist* **125**, 477-507 (2006).
40. S. Hunsmann, K. Wunderle, S. Wagner, U. Rascher, U. Schurr, and V. Ebert, "High Resolution Measurements of Absolute Water Transpiration Rates from Plant Leaves via 1.37 μm Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS)," *Appl. Phys. B* **92**, 393-401 (2008).
41. K. Wunderle, T. Fernholz, and V. Ebert, "Selektion optimaler Absorptionslinien für abstimmbare Laserabsorptionsspektrometer," *VDI Berichte* **1959**, 137-148 (2006).
42. S. Wagner, B. T. Fisher, J. W. Fleming, and V. Ebert, "TDLAS based *In Situ* Measurement of Absolute Acetylene Concentrations in Laminar 2D Diffusion Flames," *Proc. Comb. Inst.* **32**, available online <http://dx.doi.org/10.1016/j.proci.2008.05.087> (2008).

43. J. T. C. Liu, G. B. Rieker, J. Jeffries, M. R. Gruber, C. D. Carter, T. Mathur, and R. K. Hanson, "Near-infrared diode laser absorption diagnostic for temperature and water vapor in a scramjet combustor," *Applied Optics* **44**, 6701-6711 (2005).
44. X. Liu, J. B. Jeffries, R. K. Hanson, K. M. Hinckley, and M. A. Woodmansee, "Development of a tuneable diode laser sensor for measurements of gas turbine exhaust temperature," *Applied Physics B* **82**, 196-478 (2006).
45. A. R. Awtry, B. T. Fisher, R. A. Moffat, V. Ebert, and J. W. Fleming, "Simultaneous Diode Laser Based In Situ Quantification of Oxygen, Carbon Monoxide, Water Vapor, and Liquid Water in a Dense Water Mist Environment," *Proc. Comb. Inst.* **31**, (2006).
46. W. Gurlit, J. P. Burrows, R. Zimmermann, U. Platt, C. Giesemann, J. Wolfrum, and V. Ebert, "Lightweight diode laser spectrometer CHILD (Compact High-altitude In-situ Laser Diode) for balloonborne measurements of water vapor and methane," *Applied Optics* **44**, 91-102 (2005).
47. V. Ebert, H. Teichert, C. Giesemann, H. Saathoff, and U. Schurath, "Fiber-coupled In situ-Laser Absorption Spectrometer for the selective Detection of Water Vapor Traces down to the ppb-Level," *Technisches Messen* **72**, 23-30 (2005).
48. A. Castrillo, G. Casa, E. Kerstel, and L. Gianfrani, "Diode laser absorption spectrometry for $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ isotope ratio analysis: Investigation on precision and accuracy levels," *Appl. Phys. B* **81**, 863-869 (2005).
49. L. Gianfrani, G. Gagliardi, van Burgel M., and Kerstel E., "Isotope analysis of water by means of near infrared dual-wavelength diode laser spectroscopy," *Opt. Express* **11**, 1566-1576 (2003).
50. X. Zhou, X. J. B. Liu, and R. K. Hanson, "Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tuneable diode laser," *Measurement Science and Technology* **14**, 1459-1468 (2003).
51. D. M. Sonnenfroh, W. J. Kessler, J. C. Magill, B. L. Upschulte, M. G. Allen, and J. D. W. Barrick, "In-situ sensing of tropospheric water vapor using an airborne near-IR diode laser hygrometer," *Appl. Phys. B* **67**, 275-282 (1998).
52. C. R. Webster, G. J. Flesch, K. Mansour, R. Haberle, and J. Baumann, "Mars Laser Hygrometer," *Applied Optics* **43**, 4436-4445 (2004).
53. Le Barbu T., Parvitte B., Zéninari V, I. Vinogradov, O. Korablev, and Durré G., "Diode laser spectroscopy of H_2O and CO_2 in the $1.877\ \mu\text{m}$ region for the in situ monitoring of the Martian atmosphere," *Applied Physics B* **82**, 133-140 (2006).
54. S. Hunsmann, "Fasergekoppelte Mehrkanal-Laser-Hygrometer zur in-situ Messung der globalen und lokalen Transpirationsdynamik einzelner Pflanzenblätter," (Physikalisch-Chemisches Institut, Universität Heidelberg, 2009).
55. A. Farooq, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "*In situ* combustion measurements of H_2O and temperature near $2.5\ \mu\text{m}$ using tuneable diode laser absorption," *Measurement Science and Technology* **19**, 075604 (2008).
56. C. G. Tarsitano and C. R. Webster, "Multilaser Herriott cell for planetary tuneable laser spectrometers," *Applied Optics* **46**, 6923-6935 (2007).

57. A. Farooq, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "CO₂ concentration and temperature sensor for combustion gases using diode-laser absorption near 2.7μm," Appl. Phys. B **90**, 619-628 (2008).
58. Durry G., Joly L., Le Barbu T., Parvitte B., and Zéninari V, "Laser diode spectroscopy of the H₂O isotopologues in the 2.64 micron region for the in situ monitoring of the Martian atmosphere," Infrared Physics and Technology **51**, 229-235 (2008).
59. Durry G., N. Amarouche, Joly L., X. Liu, B. Parvitte, and V. Zéninari, "Laser diode spectroscopy of H₂O at 2.63μm for atmospheric applications," Appl. Phys. B **90**, 573-580 (2008).
60. M. Mulier, V. Zeninari, L. Joly, T. Decarpenterie, B. Parvitte, P. Jeandet, and G. Liger-Belair, "Development of a compact CO₂ sensor based on near-infrared laser technology for enological applications," Appl. Phys. B **94**, 725-733 (2009).
61. Chlorophyllaufbau. <http://www.food-info.net/images/chlorophyll.gif> . 1-11-2009. Ref Type: Internet Communication
62. P. Häder, *Photosynthese*, (Thieme, Stuttgart, 1999).
63. *Photosynthesis: A Comprehensive Treatise*, A. S. Raghavendra, ed., (Cambridge University Press, Cambridge, U.K., 1997).
64. L. Fanjul and H. G. Jones, "Rapid stomatal responses to humidity," Planta **154**, 135-138 (1982).
65. E. Zeiger, L. D. Talbott, S. Frechilla, A. Srivastava, and J. Zhu, "The guard cell chloroplast: a perspective for the twenty-first century," New Phytologist **153**, 415-424 (2002).
66. F. Kauder, *Biochemische Reaktionen des pflanzlichen Stoffwechsels auf Abscissinsäure und Änderungen der atmosphärischen CO₂-Konzentration*, (Cuvillier, 1998).
67. J. J. Sakurai and San Fu Tuan, *Modern Quantum Mechanics*, (Prentice Hal, 1993).
68. V. Ebert, "Entwicklung eines Diodelaserspektrometers zum on-line Sauerstoffnachweis in der Prozessgasanalyse," Dr. (Universität Heidelberg, 1997).
69. N. Jacquinet-Husson and et al., "The GEISA spectroscopic database: Current and future archive for Earth and planetary atmosphere studies," Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer **109**, 1043-1059 (2008).
70. I. I. Sobel'man and L. A. Y. E. A. Vainshtein, *Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines*, (Springer Verlag, 1995).
71. J. N. Murrell and S. D. Bosanac, *Introduction to the Theory of Atomic and Molecular Collisions*, (John Wiley & Sons Ltd, 1989).
72. D. C. Benner, C. P. Rinsland, V. M. Devi, M. A. H. Smith, and D. Atkins, "A Multispectrum Nonlinear Least-Squares Fitting Technique," Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer **53**, 705-721 (1995).

73. E. E. Whiting, "An empirical Approximation to the Voigt Profile," *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **8**, 1379-1384 (1968).
74. K. L. Letchworth and D. C. Benner, "Rapid and accurate calculation of the Voigt function," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **105**, 173-192 (2007).
75. X. Ouyang and P. L. Varghese, "Reliable and efficient program for fitting Galatry and Voigt profiles to spectral data on multiple lines," *Applied Optics* **28**, 1538-1545 (1989).
76. P. L. Varghese and R. K. Hanson, "Collisional narrowing effects on spectral line shapes measured at high resolution," *Applied Optics* **23**, 2376-2385 (1984).
77. R. H. Dicke, "The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines," *Phys. Rev.* **89**, 472-473 (1932).
78. L. Galatry, "Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gassions of Broadening on Spectral Lines," *Phys. Rev.* **122**, 1218-1223 (1961).
79. S. G. Rautian and I. C. Sobel'man, "The Effect of Collisions on the Doppler-broadening of Spectral Lines," *Sov. Phys. Uspekhi* **9**, 701-716 (1967).
80. R. Ciuryli , "Shapes of pressure- and Doppler-broadened spectral lines in the core and near wings," *Physical Review A* **58**, 1029-1039 (1998).
81. R. Ciurylo, R. Jaworski, J. Jurkowski, A. S. Pine, and J. Szudy, "Spectral line shapes modeled by a quadratic speed-dependent Galatry profile," *Physical Review A* **63**, (2001).
82. R. Ciurylo and J. Szudy, "Speed-dependent Galatry profile," in *American Institute of Physics Conference Series*, 1997), pp. 311-312.
83. J. T. Hodges, D. Lisak, N. Lavrentieva, A. Bykov, L. Sinitsa, J. Tennyson, R. J. Barber, and D. Tolchenov, "Comparison between theoretical calculations and high-resolution measurements of pressure broadening for near-infrared water spectra," *Journal of Molecular Spectroscopy* **249**, 86-94 (2008).
84. D. Lisak, J. T. Hodges, and R. Ciuryli , "Comparison of semiclassical line-shape models to rovibrational H₂O spectra measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy," *Physical Review A* **73**, 12507-1-12507-13 (2006).
85. T. H. Maiman, "Optical and Microwave-Optical Experiments in Ruby," *Phys. Rev. Letters* **4**, 564-566 (1960).
86. Y. Hayashi, T. Mukaihara, N. Natori, N. Ohnoki, A. Matsutani, F. Koyama, and K. Iga, "Record low-threshold index-guided InGaAs/GaAlAs vertical-cavity surface-emitting laser with a native oxide confinement structure," *Electron. Lett.* **31**, 560-562 (1995).
87. Y. Deok Jeong, Y. Hyub Won, S. Ook Choi, and J. Hyun Yoon, "Tunable single-mode Fabry-Perot laser diode using a built-in external cavity and its modulation characteristics," *Optics Letters* **31**, 2586-2588 (2006).
88. L. Wang and J.-J. He, "Single-electrode-tuned mode-hop-free tunable laser based on ring coupled cavity," *Optics Express* **17**, 19940-19946 (2009).

89. M. Hümmer, K. Rößner, T. Lehnhardt, M. Müller, A. Forchel, R. Werner, M. Fischer, and J. Koeth, "Long wavelength GaInAsSb-AlGaAsSb distributed-feedback lasers emitting at 2.84 μm ," *Optics Letters* **42**, 583-584 (2006).
90. L. S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, D. C. Benner, M. Birk, L. R. Brown, M. R. Carleer, J. Chackerian, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, J. M. Hartmann, K. W. Jucks, A. G. Maki, J. Y. Mandin, S. T. Massie, J. Orphal, A. Perrin, C. P. Rinsland, M. A. H. Smith, J. Tennyson, R. N. Tolchenov, R. A. Toth, J. Vander Auwera, P. Varanasi, and G. Wagner, "The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **96**, 139-204 (2005).
91. T. Fernholz, "Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Feuerungsanlagen," (Ruprecht-Karls Universität, Heidelberg, 2001).
92. M. Hummer, K. Rossner, T. Lehnhardt, M. Muller, A. Forchel, R. Werner, M. Fischer, and J. Koeth, "Long wavelength GaInAsSb-AlGaAsSb distributed-feedback lasers emitting at 2.84 μm ," *Electronics Letters* **42**, 583-584 (2006).
93. J. Koeth, M. Fischer, M. Legge, J. Seufert, and R. Werner, "Remote gas sensing with long wavelength DFB laser diode," *Proc. SPIE* **6755**, 675502 (2007).
94. M. P. Arroyo and R. K. Hanson, "Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser," *Applied Optics* **32**, 6104-6116 (1993).
95. V. Ebert and J. Wolfrum, "Absorption Spectroscopy in Optical Measurement-Techniques and Applications," (Springer, Heidelberg, 2001).
96. T. Limperis and H. Müller, "Detectors," in *The Infrared Handbook*, W. Wolfe and G. Zissis, eds., (The Infrared Information Analysis (IRIA) Center, Environmental Research Institute of Michigan, 1998).
97. Datenblatt Hamamatsu InGaAs PIN Photodiode G8421/G8371/G5851 series. 2009.
Ref Type: Catalog
98. H. Teichert, T. Fernholz, and V. Ebert, "In - situ Measurement of CO, H₂O and Gas Temperature in a Lignite-Fired Power-Plant," *Applied Optics* **42**, 2043-2051 (2003).
99. T. Fernholz, H. Teichert, and V. Ebert, "Digital, phase-sensitive detection for *in situ* diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions," *Appl. Phys. B* **75**, 229-236 (2002).
100. X. Zhou, B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Development of a fast temperature sensor for combustion gases using a single tunable diode laser," *Applied Physics B: Lasers and Optics* **81**, 711-722 (2005).
101. X. Zhou, X. Liu, J. B. Jeffries, and R. K. Hanson, "Selection of NIR H₂O absorption transitions for in-cylinder measurement of temperature in IC engines," *Measurement Science and Technology* **16**, 2437-2445 (2005).
102. Dr. Pieter Tans, NOAA ESRL. www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/ . 2009.
Ref Type: Electronic Citation

103. B. Kümmerlen, "Infrarot-Thermographie zum Studium physiologischer Parameter von Pflanzenblättern," (Interdisziplinäres Zentrum für Wissenschaftliches Rechnen (IWR), Uni Heidelberg, 1998).
104. S. Wagner, "Entwicklung und Aufbau eines Diodenlaserspektrometers zum Nachweis von CO für den Brandschutz," (Ruprecht-Karls Universität Heidelberg, Physikalisch-Chemisches Institut, 2005).
105. H. M. Duarte, "Chronobiologie von *Clusia minor*: circadianer Rhythmus in einer Pflanze mit C3/CAM- intermediärem photosynthetischen Verhalten," (Dissertation, TU Darmstadt, Fachbereich Biologie, 2006).
106. H. Teichert, "Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern zur simultanen in-situ-Detektion von CO, O₂ und H₂O in technischen Verbrennungsprozessen," (Dissertation, Ruprecht-Karls Universität, Physikalisch-Chemisches Institut, 2003).
107. P. Werle, R. Mücke, F. D'Amato, and T. Lancia, "Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers," *Applied Physics B* **67**, (1998).
108. K. Uehara and H. Tai, "Remote detection of methane with a 1.66- μ m diode laser," *Applied Optics* **31**, 809-814 (1992).
109. D. W. Allan, "Statistics of Atomic Frequency Standard.," in *Institute of Electrical and Electronics Engineers*, 1966), pp. 221-231.
110. S. Hunsmann, S. Wagner, H. Saathoff, O. Möhler, U. Schurath, and V. Ebert, "Messung der Temperaturabhängigkeit der Linienstärken und Druckverbreiterungskoeffizienten von H₂O-Absorptionslinien im 1.4 μ m-Band," *VDI Berichte* **1959**, 149-164 (2006).
111. B. Zaitone, G. Castanet, N. Damaschke, C. Tropea, S. Hunsmann, and V. Ebert, "Evaporation of an acoustically levitated droplet," in *10th International Congress on Liquid Atomization and Spray Systems, ICLASS-2006*, 2006).
112. A. del Pilar Hernandez, J. H. Cock, and M. A. el-Sharkawy, "THE RESPONSES OF LEAF GAS EXCHANGE AND STOMATAL CONDUCTANCE TO AIR HUMIDITY IN SHADE-GROWN COFFEE, TEA, AND CACAO PLANTS AS COMPARED WITH SUNFLOWER," *Rev. Bras. Fisiol. Vegetal* **1**, 155-161 (1989).
113. J. A. Bunce, "effects of water vapor pressure difference on leaf gas exchange in potato and sorghum at ambient and elevated carbon dioxide under field conditions ,," *Field Crops Research* **82**, 37-47 (2003).
114. J.A.Bunce, "Effect of boundary layer conductance on the response of stomata to humidity," *Plant, Cell and Environment* **8**, 55-57 (1985).
115. D. S. Zou and G. Kahnt, "Effect of air humidity on photosynthesis and transpiration of soybean leaves," *Journal of agronomy and crop science* **161**, 190-194 (1988).
116. Y. Kitaya, J. Tsuruyama, M. Shibuya, and M. Kiota, "Effects of Air Current Speed on Gas Exchange in Plant Leaves and Plant Canopies," *Advances in Space Research* **31**, 177-182 (2003).

117. L. Prandtl, K. Oswaititsch, and K. Wieghardt, *Führer durch die Strömungslehre*, (Vieweg friedr. + Sohn Verlag, 2002).
118. R. D. Metha and P. Bradshaw, "Design Rules for Small Low Speed Wind Tunnels," *The Aeronautical Journal of the Royal Aeronautical Society* 443-449 (1979).
119. W. Kümmel, *Technische Strömungsmechanik*, (B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, 2004).
120. J. Nentwig, *Kunststoff-Folien: Herstellung - Eigenschaften - Anwendung*, (Hanser Fachbuchverlag, 2006).
121. L. Rosenhead, *Laminar Boundary Layers. An Account of the Development, Structure and Stability of Laminar Boundary Layers in Incompressible Fluids, Together with a Description of the Associated Experimental Techniques*, (Clarendon Press, Oxford, 1963).
122. T. Morel, "Comprehensive design of axisymmetric wind tunnel contractions," *Trans. of the ASME, Journal of Fluids Engineering* 225-233 (1975).
123. F.-M. Fang, J. C. Chen, and Y. T. Hong, "Experimental and analytical evaluation of flow in a square-to-square wind tunnel contraction," *Journal of Wind Engineering and Industrial Aerodynamics* **89**, 247-262 (2001).
124. D. W. Scott, "On optimal and data-based histograms," *Biometrika* **66**, 606-610 (1976).
125. M.-T. Hütt and R. Neff, "Quantification of spatiotemporal phenomena by means of cellular automata techniques," *Physica A* **289**, 498-516 (2001).
126. M.-T. Hütt, *Datananalyse in der Biologie*, (Springer Verlag, 2001).
127. K. Wunderle, S. Wagner, I. Pasti, R. Pieruschka, U. Rascher, U. Schurr, and V. Ebert, "Distributed feedback diode laser spectrometer at 2.7 μ m for sensitive, spatially resolved H₂O vapor detection," *Applied Optics* **48**, B172-B182 (2009).
128. I. Bronstein, K. Semendjajev, G. Musiol, and H. Muehlig, *Taschenbuch der Mathematik*, (Verlag Harri Deutsch, 2008).
129. P. A. Tove, "Methods of avoiding edge effects on semiconductor diodes," *J. Phys. D. : Appl. Phys.* **15**, 517-536 (1982).
130. V. Ebert, C. Giesemann, R. Zimmermann, U. Platt, W. Gurlit, J. P. Burrows, and J. Wolfrum, "Simultaneous Balloon-Borne In Situ Detection of Stratospheric CH₄ and H₂O Using High-Resolution Diode Laser Absorption Spectroscopy," in *VDI Berichte 1863*, (VDI Verlag - Düsseldorf, 2004), pp. 149-145.
131. R. G. Compton and C. E. Banks, *Understanding Voltammetry*, (World Scientific Pub Co, 2007).
132. G. G. Mc Gillen and J. H. Mc Clendon, "Leaf Angle: An Adaptive Feature of Sun and Shade Leaves," *Bot. Gaz.* **140**, 437-442 (1979).

133. H. Jones, "Stomatal control of photosynthesis and transpiration," J. Exp. Bot. **49**, 387-398 (1998).
134. H. Schlichting and K. Gersten, *Grenzschicht-Theorie*, (Springer, 1997).
135. W. K. Smith and G. N. Geller, "Leaf and environmental parameters influencing transpiration: Theory and field measurements," Oecologia **46**, 308-313 (1980).

Danksagung

Zum Gelingen dieser Arbeit haben weitaus mehr Leute beigetragen als man sich denkt. Einigen von ihnen sei hier kurz gedankt

- Apl. Prof. Dr. Volker Ebert für viele gute Ideen und den Willen seinen umfangreichen Erfahrungsschatz mit mir zu teilen. Außerdem für die Durchhalteparolen beim Bau des Windkanals. Ich hätt's wohl in den letzten drei Monaten hingeschmissen.
- Prof. Dr. Bernd Jähne für die Übernahme der Rolle des Zweitgutachters
- Prof. Dr. Cameron Tropea für die Organisation des Graduiertenkollegs 1114 und seine ständige Sorge um einen Erfahrungsaustausch der Doktoranden zwischen Heidelberg und Darmstadt.
- Herrn Schmitt und der gesamten Besatzung der Feinmechanischen Werkstatt des PCI für eine Engelsgeduld bei vielen komisch anmutenden Wünschen und der häufig unkompliziert durchgeführten Erledigung von Aufträgen die alle schon gestern fertig sein mussten.
- Gerhard Schodt von der Elektronikwerkstatt für die stets prompte Konstruktion sämtlicher elektronischer Bauteile (nat. auch dem Starkstromtechniker und Grafity-Meister Uwe Brancyk)
- Frau Marlen Lemcke und Frau Monika Medina für den Einsatz an der administrativen und buchhalterischen Front. Ich hab zwar nicht immer verstanden warum was wie zu laufen hat, aber Sie beide haben da das Schlimmste von mir abgehalten.
- Sämtlichen (Ex-)Arbeitskollegen: Stefan (Stichwort Stromverteilerkasten), Steven, Tim (auch Stromverteilerkasten), Julian, Pascal, Michi, Matthias, Oliver. Ich weiß, dass es mit mir net immer einfach war. Jetzt habt ihr's überstanden.
- Dem Tanzkurs um Sheela herum. Waren schöne 4.5 Jahre in denen ich neben meiner Schreibtisch- und Labortätigkeit gelernt habe, mich halbwegs koordiniert zu bewegen.
- Meinen Mitbewohnern Petra und Lina, die grad in der letzten Phase und auch sonst die eine oder andere Marotte von mir mit stoischer Ruhe ertragen haben.
- Tobi, Chris, Alex, Anne, Mic, Gitte, Mareike, Beate, Lisa, Meisterwerker, Benni und den ganzen anderen Konsorten, die mir rauchender und biertrinkender Weise zur Seite standen und mir das Leben neben der Arbeit jedes Mal wieder erheitert haben. Ich hoff das bleibt noch a ganze Zeit so.
- Meinen besten Freunden in Dinkelsbühl: Salva, Baron, Weissi, Sepp, Dolf, Lupi und Hans. Es ist mir immer eine Ehre, Euch zu sehen. Auch wenn die Zeiträume dazwischen immer länger werden.
- Klingt vielleicht komisch, ist aber so: Dir Silke, für alles was du jemals für mich getan hast. Ohne Dich wäre ich nie im Leben so weit gekommen. Wenn nicht mehr in diesem Leben, dann in jedem anderen. Du weißt was ich meine!
- Letztendlich meinen Eltern und der gesamten Familie, ohne die's mich erstens nicht mal gäbe und die mich immer nach allen Kräften unterstützt haben. Danke für Alles!

Erklärungen gemäß § 8 (3) b) und c) der Promotionsordnung:

a) Ich erkläre hiermit, dass ich die vorgelegte Dissertation selbst verfasst und mich keiner anderen als der von mir ausdrücklich bezeichneten Quellen und Hilfen bedient habe.

b) Ich erkläre hiermit, dass ich an keiner anderen Stelle ein Prüfungsverfahren beantragt bzw. die Dissertation in dieser oder anderer Form bereits anderweitig als Prüfungsarbeit verwendet oder einer anderen Fakultät als Dissertation vorgelegt habe.

Heidelberg, den 22.11.2009

.....
Karl Wunderle